

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA



Desenvolvimento e validação de um método de geração de partículas de referência para calibração de contadores óticos

Gonçalo Manuel Monteiro Gonçalves

Mestrado em Química Tecnológica

Dissertação orientada por:
Professor Carlos Nieto de Castro

Agradecimentos

É com enorme prazer que no final desta tese desejo expressar a minha gratidão a todos os que, de uma forma ou outra, contribuíram para a sua finalização, nomeadamente:

Ao Professor Carlos Nieto de Castro, meu orientador, por ter aceite orientar o meu Trabalho Final de Mestrado. Agradeço-lhe a imensa disponibilidade facultada na orientação, cedência e consulta de informação, assim como na interpretação dos resultados obtidos. Agradeço, igualmente, toda a transmissão de conhecimentos e saberes efetuada no normal evoluir do presente trabalho, bem como em relação a outras disciplinas por si ministradas. Agradeço, também, toda a ajuda efetuada na revisão final deste documento.

À Engenheira Tânia Farinha e ao Dr. Luís Gonçalves agradeço o tema proposto para esta tese assim como a respetiva orientação do trabalho e dentro do mundo ISQ, fornecimento de material e documentação necessária, que muito ajudaram no desenvolvimento deste trabalho. Agradeço ainda todos os ensinamentos e incentivos e o facto de terem aceitado, sem hesitações serem os orientadores principais deste trabalho.

Aos meus colegas do ISQ, os quais estiveram presentes durante todo o trabalho agradeço a confiança, o constante apoio e incentivo. A particular amizade, dos meus colegas e amigos, Luís Croft, João Calado e Zita Correia agradeço-lhes a ajuda, companhia, paciência e constante disponibilidade.

Aos meus colegas e amigos do mestrado, em especial o João Ramos e a Sílvia Cardoso, que sempre me incentivaram e ajudaram durante o desenvolvimento deste trabalho, agradeço-lhes o auxílio, a troca de opiniões, a disponibilidade e amizade.

Aos meus amigos de sempre, a todos, agradeço-lhes o apoio e a amizade incondicional.

Desejo também expressar o meu sincero agradecimento à minha família, em especial, aos meus pais, por todas as oportunidades que me deram para que sempre pudesse estudar e continuar a minha carreira e formação. Agradeço também ao meu irmão pelo constante apoio durante a realização deste trabalho.

Por fim, agradecer à Professora Maria José Lourenço pela oportunidade da realização deste estágio curricular, bem como toda a disponibilidade e atenção prestadas ao longo deste trabalho.

A todos vós, muito obrigado!

Resumo

Este trabalho teve como objetivo implementar, otimizar e validar um método de geração de misturas de partículas de referência para calibrar contadores de partículas óticos, de modo a permitir que no futuro, o ISQ se numa entidade acreditada em Portugal para este tipo de calibrações.

Para tal, começou-se por fazer uma análise prévia de todos os manuais dos respetivos equipamentos e uma pesquisa bibliográfica inicial de modo a otimizar a implementação do método de calibração e a desenvolver um procedimento de análise otimizado.

Visto que os contadores óticos na sua maioria, são utilizados para monitorizar a qualidade do ar, principalmente em salas limpas, os mesmos operam em conformidade com a ISO 14644-1. Sendo assim, e tendo em conta o tamanho máximo de $2\mu\text{m}$ permitido gerar pelo método desenvolvido foram otimizados neste trabalho os processos de geração de partículas com os tamanhos de referência de 0,1; 0,3; 0,5 e $1\mu\text{m}$, e posteriormente validados.

Para a validação do método apresentado neste trabalho, seguiu-se o “Guia Relacre n.º13 – Validação de métodos internos de ensaio em análise química” para modelos lineares e a ISO 8466-2 para modelos não lineares, permitindo assim estabelecer critérios de aceitação para o futuro trabalho de rotina deste método.

Relativamente às incertezas calculadas, as mesmas foram determinadas com base no “GUM - Guia para a Expressão da Incerteza de Medição” e na ISO 21501-4, estimando-se todas as fontes de incerteza e respetivas componentes quadráticas para cada fonte, de modo a calcular a incerteza combinada padrão e os respetivos graus de liberdade efetivos, que por fim, permitiram o cálculo do fator expansão e da respetiva incerteza expandida.

Por fim, de modo avaliar a exatidão do método criado, realizou-se uma calibração teste pelo método desenvolvido de um contador de partículas ótico do ISQ recentemente calibrado pelo Laboratório internacional acreditado AEROLAB, onde foram comparadas as duas calibrações e calculado o erro relativo e normalizado para cada um dos tamanhos testados, de modo avaliar a qualidade das incertezas expandidas e dos fatores de expansão calculados.

Palavras chave:

Implementação, validação, incertezas, calibração, acreditação, contadores de partículas óticos, salas limpas, padrões de dimensão de partículas.

Abstract

The objective of this work was to implement, optimize and validate a reference particle generation method to calibrate optical particle counters, which will allow ISQ to become an accredited entity in Portugal, capable to calibrate this equipment's in the future.

Therefore, a preliminary analysis of all the manuals of all the equipment's and an initial bibliographic search was done in order to optimize the implementation of the calibration method and to develop an optimize analysis procedure.

Since the optical particle counters are mostly used to monitor the air quality, especially in clean rooms, they operate in accordance with ISO 14644-1. Thus, and taking into account that the maximum size generated by the method created is 2 μ m, the processes of particle generation with sizes of 0,1; 0,3; 0,5 and 1 μ m were optimized and validated in this work.

For the validation of the method present in this work, the “Guia Relacre n.º13 – Validação de métodos internos de ensaio em análise química” for linear models and the ISO 8466-2 for nonlinear models were used, allowing to establish acceptance criteria's for the future routine work of this method.

Concerning the calculated uncertainties, they were determined using “GUM - Guia para a Expressão da Incerteza de Medição” and ISO 21501-4, all sources of uncertainty and their quadratic components for each source being estimated, to calculate the combined standard uncertainty and the respective degrees of freedom, which allowed the calculation of the expansion factor and its expanded uncertainty.

Finally, in order to evaluate the accuracy of the method created, a test calibration by the method created, of a recent calibrated optical particle counter by the accredited international laboratory AEROLAB, was carried out, by comparing the two calibrations and calculating the relative and the normalized errors, were for each of the particle sizes tested, to evaluate the quality of the expanded uncertainties.

Key-words:

Implementation, validation, uncertainties, calibration, accreditation, optical particle counters, clean rooms, particle size standards.

Abreviaturas

SPQ Sistema Português de Qualidade

IPAC Instituto Português de Acreditação

IPQ Instituto Português da Qualidade

ISQ Instituto de Soldadura e Qualidade

COFRAC Comité Francês de acreditação

OPC Contador de partículas ótico

CPC Contador de partículas por condensação

CNC Contador de partículas por nucleação

NIST Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (National Institute for Standards and Technology, EUA)

AIST Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia Industrial Avançadas (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japão)

ε Erro de configuração de tamanho de partícula

η Eficiência de contagem

ε_q Erro no caudal de amostragem

R Resolução de tamanho de partícula

LD Limite de Detecção

LQ Limite de Quantificação

U Incerteza Expandida

u_c Incerteza padrão combinada

k Fator de expansão

CV Coeficiente de Variação

MRC Material de Referência Certificado

pp/m³ Partículas por metro cúbico

pp/cm³ Partículas por centímetro cúbico

l/min Litros por minuto

$S_{y/x}$ Desvio padrão residual da função de calibração linear

S_{y2} Desvio padrão residual da função de calibração não linear

DS Diferença de variâncias

s_r Desvio padrão da repetibilidade

s_b Desvio padrão do declive

s_a Desvio padrão da ordenada de origem

s_m Desvio padrão do método

E_r Erro relativo

E_n Erro normalizado

Índice

1 - Introdução	1
1.1 – Sistema da Qualidade em Portugal (SPQ).....	1
1.2 – Acreditação - Instituto Português de acreditação (IPAC)	2
1.3 – Instituto de Soldadura e Qualidade (ISQ) – LABMETRO.....	3
1.4– Validação de métodos de ensaio internos.....	4
2 – Enquadramento.....	5
2.1 – Contadores de partículas óticos (OPCs).....	5
2.2 – Contadores de partículas por condensação (CNC ou CPC)	6
2.3 – Calibração dos contadores de partículas.....	7
2.5 – Calibração de acordo com a ISO 21501-4.....	11
3 – Validação de métodos internos.....	16
3.1 – Avaliação Indireta	16
3.1.1 - Especificidade/Seletividade	16
3.1.2 - Quantificação	17
3.1.2.1 – Curva de calibração.....	17
3.1.2.2 – Gama de trabalho.....	17
3.1.2.3 – Linearidade.....	18
3.1.2.4 - Limiares analíticos	19
3.1.2.5 - Sensibilidade	20
3.1.3 – Precisão	21
3.1.3.1 – Repetibilidade.....	21
3.1.3.2 – Reprodutibilidade	22
3.1.3.3 – Robustez	23
3.2 – Avaliação direta.....	23
3.2.1 – Exatidão.....	24
3.2.1 – Materiais de Referência Certificados, MRC	24
3.2.2 – Ensaio Interlaboratoriais	24
3.2.3 – Testes comparativos	25
4 – Incertezas.....	26
4.1 – Incerteza associada ao erro de configuração de tamanho (ε).....	27
4.2 – Incerteza associada á Eficiência de contagem (η)	28
4.3 – Incerteza associada ao erro do caudal de amostragem (ε_q).....	30
5 – Resultados	32

5.1 – Validação.....	32
5.1.1 - Curva de calibração.....	32
5.1.2 - Gama de trabalho	34
5.1.3 - Linearidade.....	35
5.1.4 - Verificação da curva de calibração para o tamanho 1µm	36
5.1.5 - Limiares analíticos	38
5.1.6 - Sensibilidade	38
5.1.7 - Repetibilidade	38
5.2 - Exatidão	39
5.3 – Cálculo de Incertezas.....	40
5.3.1 – Eficiência da Contagem (η).....	40
5.3.2 – Erro associado ao caudal de amostragem (ε_q)	42
6 – Precauções ambientais, segurança e custos do trabalho	45
6.1 – Preocupações ambientais.....	45
6.2 – Segurança	45
6.3 – Custos do trabalho	46
7 – Conclusões e Considerações finais.....	47
8 – Bibliografia.....	49
9 – Anexos.....	51
Anexo A – Características das partículas de poliestireno padrão.....	51
Anexo B – Certificados de calibração	52
Anexo C – Fichas MSDS	61

Índice de Figuras

Figura 1.1 Sistema Português da Qualidade.....	1
Figura 1.2 Organismos responsáveis dinamização da Qualidade em Portugal	2
Figura 1.3 Instalações do ISQ TagusPark	3
Figura 2.1 Diferentes técnicas de contagem de partículas de acordo com o seu tamanho relativo.....	5
Figura 2.2 Exemplo de um Analisador de Mobilidade Diferencial.....	6
Figura 2.3 Esquema geral da montagem para calibrar contadores de partículas óticos	8
Figura 2.4 Atomizador	9
Figura 2.5 TSI 3062 Difusion Dryer	9
Figura 2.6 TSI 3088 Aerosol Neutralizer.....	10
Figura 2.7 Campo elétrico criado pela haste	10
Figura 2.8 Esquema do funcionamento do Contador de partículas por condensação padrão	11
Figura 2.9 Exemplo de um display de um Contador de partículas ótico.....	12
Figura 2.10 Exemplo de uma distribuição do tamanho dos pulsos elétricos.....	12
Figura 2.11 Distribuição dos tamanhos dos pulsos para calcular a resolução do tamanho	15
Figura 4.1 Exemplo de uma configuração experimental para avaliar o valor de α	29
Figura 5.1 Curva de calibração para o tamanho 0,1 μm	33
Figura 5.2 Função de calibração para o tamanho 0,3 μm	33
Figura 5.3 Curva de calibração para o tamanho 0,5 μm	34
Figura 5.4 Curva de calibração para o tamanho 1 μm	34

Índice de tabelas

Tabela 2.1 Classificação das salas limpas de acordo com a ISO14644-1:2015	7
Tabela 2.2 Contagens observadas para um limite de confiança de 95 %	14
Tabela 2.3 Critérios para os OPCs conforme a ISO 21501	15
Tabela 5.1 Valores e variâncias obtidas para as 10 réplicas independentes do primeiro e último padrão	35
Tabela 5.2 Valores obtidos para a verificação da gama de trabalho	35
Tabela 5.3 Valores obtidos para o estudo da linearidade	36
Tabela 5.4 Parametros obtidos para a curva de calibração obtida para cada tamanho	36
Tabela 5.5 Valores de LD e LQ obtidos.....	38
Tabela 5.6 Valores obtidos no estudo da repetibilidade	38
Tabela 5.7 Valores obtidos na calibração de um OPC pelo método do laboratório	39
Tabela 5.8 Valores obtidos pelo laboratório acreditado AEROLAB	40
Tabela 5.9 Valores para os erros relativos e normalizados obtidos.....	40
Tabela 5.10 Eficiências de contagem de acordo com a calibração efetuada pela AEROLAB, para o contador padrão CPC.....	40
Tabela 5.11 Valores obtidos no cálculo de r	41
Tabela 5.12 Valores obtidos para os coeficientes de expansão e respectivas incertezas expandidas	42
Tabela 5.13 Valores obtidos na determinação do erro associado ao caudal de amostragem	42
Tabela 5.14 Valores experimentais do caudal de amostragem do OPC	43
Tabela 5.15 Custos do trabalho	46

1 - Introdução

1.1 – Sistema da Qualidade em Portugal (SPQ)

O Sistema Português da Qualidade (SPQ) apresentado na **Figura 1.1**, é o conjunto integrado de entidades e organizações interrelacionadas e interagentes que, seguindo princípios, regras e procedimentos aceites internacionalmente, congrega esforços para a dinamização da qualidade em Portugal e assegura a coordenação dos três subsistemas – da normalização, da qualificação e da metrologia – com vista ao desenvolvimento sustentado do País e ao aumento da qualidade de vida da sociedade em geral. ^[1]



Figura 1.1 Sistema Português da Qualidade ^[2]

Subsistema da Metrologia - o subsistema do SPQ que garante o rigor e a exatidão das medições realizadas, assegurando a sua comparabilidade e rastreabilidade, a nível nacional e internacional, e a realização, manutenção e desenvolvimento dos padrões das unidades de medida.

Subsistema da Normalização - o subsistema do SPQ que enquadra as atividades de elaboração de normas e outros documentos de carácter normativo de âmbito nacional, europeu e internacional.

Subsistema da Qualificação - o subsistema do SPQ que enquadra as atividades da acreditação, da certificação e outras de reconhecimento de competências e de avaliação da conformidade, no âmbito do SPQ.

Com a união destes três subsistemas e seguimento de regras e procedimentos acordados e aceites internacionalmente, o SPQ trabalha com o objetivo de aumentar e melhorar a qualidade de vida em Portugal, de modo a promover um desenvolvimento sustentado do país em geral. ^[1]

O SPQ rege-se pelos seguintes princípios:

1. Credibilidade e transparência - o funcionamento do SPQ baseia-se em regras e métodos conhecidos e aceites a nível nacional ou estabelecidos por consenso internacional, e é supervisionado por entidades representativas.
2. Horizontalidade - o SPQ pode abranger todos os setores de atividade da sociedade.
3. Universalidade - o SPQ pode abranger todo o tipo de atividade, seus agentes e resultados em qualquer setor.
4. Transversalidade da dimensão de género - o funcionamento do SPQ visa contribuir para a igualdade entre mulheres e homens.
5. Coexistência - podem aderir ao SPQ todos os sistemas sectoriais ou entidades que demonstrem cumprir as exigências e regras estabelecidas.

6. Descentralização - o SPQ assenta na autonomia de atuação das entidades que o compõem e no respeito pela unidade de doutrina e ação do Sistema no seu conjunto.
7. Adesão livre e voluntária - cada entidade decide sobre a sua adesão ao SPQ.

A garantia de satisfação das características que tornam um produto ou serviço apto ao uso, ou seja, que garantam a satisfação das necessidades/expectativas, implicam o recurso coordenado a atividades metrológicas, normativas e de qualificação (**Figura 1.2**).



Figura 1.2 Organismos responsáveis dinamização da Qualidade em Portugal ^[2]

1.2 – Acreditação - Instituto Português de acreditação (IPAC)

Devido à permanente evolução do mercado, as empresas tendem a procurar novos desafios, condicionando-as na procura de ferramentas de gestão que acrescentem valor à organização, melhorem o rendimento dos processos, controlem os custos operacionais e valorizem os recursos existentes. Assim, a implementação de um Sistema de Gestão de Qualidade (SGQ) promove uma melhoria interna da organização, bem como o interesse pelo reconhecimento externo. ^[3]

Sendo assim, existe a necessidade de desenvolver normas internacionais, que garantam a qualidade dos serviços dos laboratórios de ensaio e calibração. A Norma ISO 17025: Requisitos Gerais para a Competência de Laboratórios de Ensaio e Calibração, apresenta os princípios técnicos e de gestão a serem seguidos para garantir a qualidade dos serviços prestados e demonstrar a sua competência técnica.

O IPAC é o organismo nacional de acreditação, nos termos do Regulamento (CE) n.º 765/2008, e tem por missão desenvolver a atividade de acreditação, reconhecendo a competência técnica dos organismos de avaliação da conformidade. ^[4]

O processo de acreditação é baseado num conjunto de regras e procedimentos usados para reconhecer a competência técnica de uma entidade para a realização de atividades de avaliação da conformidade especificadas, sendo regida por normas internacionais. ^[4] Com o intuito de verificar o cumprimento dos requisitos da acreditação de um laboratório são realizadas reavaliações periódicas. Para um exemplar cumprimento dos requisitos das boas práticas laboratoriais, que se refletem em bons resultados, é necessário que um laboratório acreditado possua recursos humanos, instalações, equipamentos, métodos e procedimentos adequados. ^[4,6]

Sendo assim, o IPAC atua como agente regulador de laboratórios de ensaio e de calibração, organismos de inspeção e organismos de certificação. O IPAC é membro da EA, do ILAC e do IAF, estruturas que congregam os organismos de acreditação ao nível europeu e internacional.

Assim que um laboratório possui o certificado de acreditação, este é obrigado a cumprir os princípios estabelecidos, estando sujeito a diversas auditorias, sendo necessário um esforço e dedicação constantes para que tal estado seja mantido. Contudo, o laboratório deixa de estar acreditado sempre que o solicitar, sempre que deixar de estar ativo ou sempre que for aplicada uma suspensão ou anulação.

Para manter um estatuto de laboratório acreditado para um determinado fim, o mesmo estará sujeito a auditorias. Estas têm como objetivo fazer uma avaliação presencial que consiste num diagnóstico sistemático e detalhado das atividades desenvolvidas no âmbito da acreditação, feita nos locais onde a entidade desenvolve tais atividades, pretende avaliar o cumprimento dos critérios de acreditação, como por exemplo: conformidade com os requisitos especificados, avaliação da eficácia do sistema de gestão empresarial, etc. As auditorias são realizadas anualmente, salvo raras exceções, tais como: mudanças significativas na organização e no sistema de gestão da empresa. ^[4]

1.3 – Instituto de Soldadura e Qualidade (ISQ) – LABMETRO



Figura 1.3 Instalações do ISQ TagusPark

O Instituto de Soldadura e Qualidade (ISQ) é uma entidade privada, independente e sem fins lucrativos que presta serviços de inspeção, ensaio, formação e consultoria técnica. Inicialmente foi fundado como Instituto de Soldadura (IS), vocacionado para o setor da construção soldada, na época uma tecnologia inovadora e crucial para o desenvolvimento da indústria portuguesa. Nos anos 80 inicia-se a fase de internacionalização e diversificação da atividade para outros setores, como o ambiente, a segurança, a metrologia, as inspeções de instalações e equipamentos elétricos e de construção, os ensaios de segurança de bens e equipamentos, sendo em 1985, alterada a denominação social para ISQ. Tem como missão fornecer Suporte Científico-Tecnológico, promovendo a Melhoria Contínua, a Inovação e a Segurança de Pessoas e Bens, na Indústria e Serviços, com presença e vocação internacional garantindo a sua Sustentabilidade e o Desenvolvimento dos seus colaboradores.

O LABMETRO é o conjunto de laboratórios responsáveis por serviços de metrologia nos domínios, saúde, acústica e vibração, dimensional, elétrico e radiofrequência, gás e caudal, massa, volume e força, ótica e topografia, pressão, temperatura e humidade, centros de inspeção e concessionários automóvel, acreditado pelo IPAC, de acordo com a norma EN ISO/IEC 17025 – Portugal e Cabo Verde. Em Espanha, os laboratórios são acreditados pelo ENAC.

Com o desenvolvimento deste trabalho, o ISQ procura tornar-se uma entidade única em Portugal acreditada na área de calibração de contadores de partículas em suspensão no ar, bem como na monitorização e qualificação de salas limpas. Este trabalho surge assim na necessidade de implementar e validar um método de geração de misturas de partículas de referência com vista à calibração dos contadores de partículas.

1.4– Validação de métodos de ensaio internos

Cada vez mais é exigida e reconhecida a necessidade de evidenciar a qualidade de um método de ensaio. Um método de ensaio é um processo que envolve manipulações suscetíveis à acumulação de erros (sistemáticos e/ou aleatórios), podendo assim, alterar de forma significativa o valor do resultado final em algumas situações. ^[6]

Quando se valida um método interno de ensaio, é necessário efetuar a sua descrição e caracterização. A descrição dos métodos internos de ensaio deve ser feita em documentos, de forma detalhada, de modo a que qualquer pessoa com uma preparação adequada, o possa realizar.

Para um controlo efetivo dos resultados e para a garantia da interpretação e confiabilidade dos mesmos, o método é sujeito a várias etapas de avaliação, que garantem a sua validação. Segundo a norma ISO/IEC 17025 – Requerimentos gerais de competência para Laboratórios de Ensaio e Calibração, a validação de um método analítico consiste na “comprovação, através de evidências objetivas, de que o método cumpriu os requisitos para uma aplicação ou uso específico pretendido”. ^[5] O objetivo fundamental da validação é então confirmar que as características do método satisfazem as especificações exigidas para os resultados analíticos, bem como estabelecer limites de controlo a aplicar no trabalho de rotina. ^[3] É essencial que o método de validação esteja descrito num procedimento laboratorial e que a determinação dos parâmetros de validação seja efetuada com equipamentos e instrumentos dentro das especificações, devidamente calibrados. Para além disso, os analistas devem ser adequadamente treinados e qualificados. ^[7]

A revalidação do método acontece quando surge alguma modificação nas características nos métodos normalizados e validados.

É fundamental assim, que os Laboratórios disponham de meios e critérios objetivos, para que através da Validação, demonstrem que os métodos internos de ensaio que executam, conduzem a resultados credíveis e adequados à qualidade pretendida. Assim a validação dos métodos internos deve ser adaptada para cada caso, sendo necessário para tal o estudo e conhecimento de diversos parâmetros, tais como, por exemplo: gama de trabalho e linearidade da curva de calibração, limiares analíticos, sensibilidade, precisão e exatidão. Em análises quantitativas, todos estes requisitos são importantes. Em análises qualitativas, os aspetos mais relevantes são o a seletividade/especificidade, limite de deteção e a robustez. Sendo assim, o laboratório tem a liberdade de analisar os parâmetros que pretende incluir no seu plano de validação, mediante o tipo de metodologia. ^[8] A validação de um método analítico não tem que passar obrigatoriamente por todas as etapas referidas, pois, por vezes, basta demonstrar algumas delas, efetuando uma validação parcial do método.

Segundo as recentes diretivas da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) e da Conferência Internacional sobre Harmonização, para que um método analítico seja validado completamente têm de ser avaliados nove parâmetros: identificação, especificidade e seletividade, sensibilidade, limiares analíticos, linearidade e gama analítica, precisão, exatidão, robustez e coerência. ^[9]

O processo de validação do método pode ser dividido por dois grupos de avaliação: a avaliação indireta e a avaliação direta. Para além disso, ainda envolve o controlo químico da qualidade, bem como a estimativa da respetiva incerteza.

2 – Enquadramento

Nos últimos tempos a monitorização das partículas em suspensão no ar tem ganho uma importância cada vez maior em várias áreas distintas, onde o controle da contaminação indesejada por parte do ar é essencial para a proteção da integridade de processos ou produtos em diversos setores, nomeadamente na indústria aeroespacial, microeletrônica, farmacêutica, dispositivos médicos, saúde e alimentar. Geralmente, são usadas salas limpas nestas áreas de produção que são constituídas por um ambiente controlado, necessário para a utilização ou manufatura destes produtos.^[10]

Para avaliar assim a qualidade do ar nestas áreas de produção, são usados contadores de partículas para monitorizar as partículas presentes em suspensão numa amostra de ar, e avaliar assim a contaminação do mesmo.

Consoante os tamanhos de partículas que se pretende monitorizar, existem diferentes tipos de contadores de partículas. Para tamanhos na escala das nanopartículas até a $1\text{ }\mu\text{m}$ são usados os contadores de partículas por condensação (CPC ou CNC), para tamanhos a partir de $0,1\text{ }\mu\text{m}$, contadores de partículas óticos por dispersão da luz e para tamanhos a partir de $1\text{ }\mu\text{m}$ contadores de partículas óticos por bloqueio da luz.^[11]

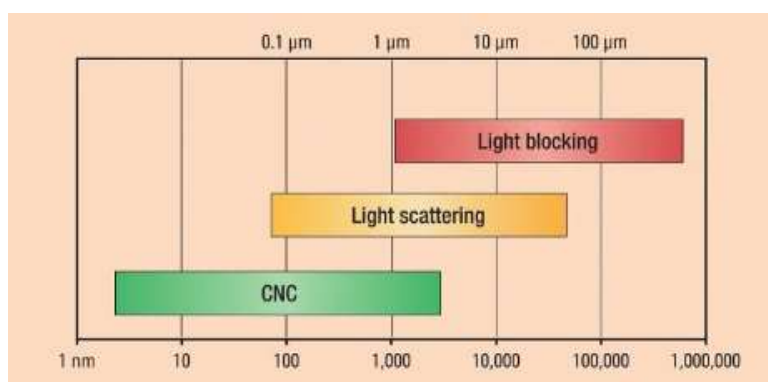


Figura 2.1 Diferentes técnicas de contagem de partículas de acordo com o seu tamanho relativo^[11]

2.1 – Contadores de partículas óticos (OPCs)

A instrumentação ótica tem sido amplamente usada para determinar contaminações de partículas em amostras de ar ou líquidos na indústria. Existem dois tipos de OPCs, diferenciados pelos seus princípios de funcionamento: com base na dispersão da luz ou no bloqueio da luz.^[11]

Os OPCs, tem a capacidade de registar e diferenciar contagens consoante os tamanhos das partículas. Geralmente, estes equipamentos são constituídos por um laser e um detetor ótico. Para cada partícula individual que passa pelo laser, haverá uma dispersão elástica ou bloqueio da respetiva da luz sendo detetado um pulso resultante da luz bloqueada ou dispersada, lida pelo detetor ótico, e convertida em sinal elétrico. A intensidade do pulso elétrico detetado irá depender do tamanho, índice de refração e forma da partícula. Sendo assim, o tamanho das partículas que passam pelo laser, é determinado a partir da intensidade da luz dispersa, para os contadores por dispersão, e a partir da intensidade da luz não bloqueada pelas partículas, para os contadores por bloqueio da luz.^[12]

Para estabelecer uma relação entre a intensidade do pulso elétrico e o tamanho da partícula, é necessária a calibração de cada OPC com o uso de partículas com tamanho, índice de refração e forma bem definidos. Por fim, o equipamento efetua uma contagem por cada partícula detetada pelo detetor ótico, por unidade de volume de amostra.

2.2 – Contadores de partículas por condensação (CNC ou CPC)

Geralmente, os OPCs são inadequados para detetar partículas abaixo dos $0,1\mu\text{m}$.^[11] Sendo assim, são usados contadores de partículas por condensação que são amplamente usados para medir concentrações numéricas de partículas submicrométricas ($\leq 1\mu\text{m}$).

Nestes contadores, as partículas são detetadas e contadas por dispersão ótica de uma maneira muito semelhante a um contador de partículas ótico, no entanto, não fornecem informações acerca do tamanho das partículas contadas.

O princípio do seu funcionamento consiste em fazer com que as partículas a detetar sejam usadas como núcleos de condensação de um vapor supersaturado.^[13] A amostra de partículas em suspensão é arrastada até uma zona aquecida onde entra em contacto com um fluido de trabalho (normalmente água ou n-butanol), onde acontece a supersaturação desta mistura. De seguida, a amostra passa por uma fase de resfriamento, ao passar por um condensador, onde para cada partícula, se irá formar uma gotícula de tamanho suficiente, a ser detetada pelo detetor ótico do equipamento, sendo assim contabilizada na contagem final.^[14]

Embora estes contadores não forneçam informações sobre o tamanho original das partículas contadas, eles são frequentemente acoplados com dispositivos de seleção de tamanho, como os Analisadores de Mobilidade Diferencial, que garantem a seleção de partículas com tamanho específico a serem detetadas pelo contador. O seu princípio de funcionamento consiste normalmente em ionizar um aerossol a partir de uma fonte de raios-X, de modo a criar um equilíbrio electroestático, sendo que este irá passar posteriormente por um campo elétrico de intensidade controlada, que permitirá apenas a saída de um determinado tamanho à saída do equipamento.^[13]

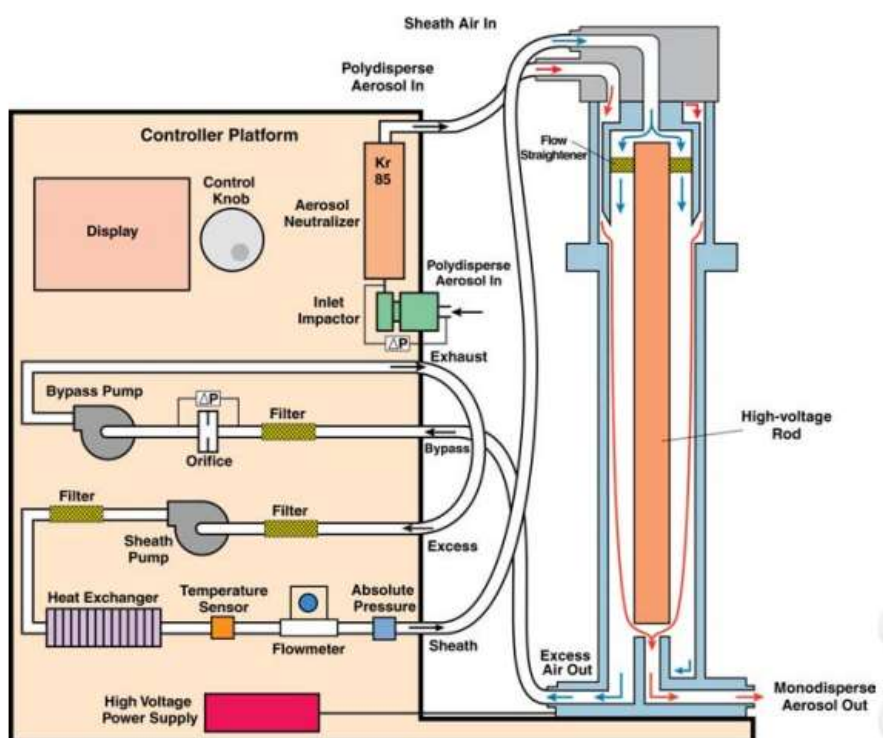


Figura 2.2 Exemplo de um Analisador de Mobilidade Diferencial^[15]

2.3 – Calibração dos contadores de partículas

Idealmente, a comparabilidade de medição deve ser assegurada por um sistema hierárquico de procedimentos e padrões, capazes de assegurar a rastreabilidade das medições às unidades do Sistema Internacional (SI). Todas as comparações envolvidas devem ser da responsabilidade de diferentes níveis de Laboratórios e ser realizadas com uma incerteza conhecida que mede a intensidade das ligações da cadeia de rastreabilidade.

Sendo assim, todas as medições devem ser rastreáveis a uma base que pode ser desde local a internacional, de modo assegurar a comparabilidade de todos os resultados que lhe são referenciados. O objetivo da rastreabilidade é identificar esta referência e assegurar que é satisfatória.

O método utilizado para calibrar os contadores de partículas consiste em gerar um aerossol constituído por partículas de poliestireno látex esféricas (PSL), com tamanhos certificados pelo NIST e pelo AIST, que irão por sua vez, ser detetadas por um contador de partículas padrão CPC certificado pelo laboratório AEROLAB acreditado pela COFRAC, e por um contador de partículas a ser calibrado.

A norma ISO 21501-4:2018 é responsável por descrever os métodos de calibração e verificação para OPCs, de modo a minimizar a imprecisão do resultado de medição, bem como as diferenças nos resultados medidos por diferentes instrumentos. Para além disso, também descreve condições e sugestões de modo a otimizar a calibração dos OPCs, sendo os maiores desafios a manutenção da homogeneidade do tamanho das partículas geradas e redução de perdas ao longo do processo de geração.

Os instrumentos em conformidade com a ISO 21501 são usados por exemplo para a classificação da limpeza do ar em salas limpas e ambientes controlados associados de acordo com a ISO 14644-1.^[11]

Tabela 2.1 Classificação das salas limpas de acordo com a ISO14644-1:2015^[16]

Classe ISO (N)	Concentração máxima permitida para partículas com tamanho igual ou superior que os apresentados (pp/m ³)					
	0,1µm	0,2µm	0,3µm	0,5µm	1µm	5µm
1	10					
2	100	24	10			
3	1000	237	102	35		
4	10000	2370	1020	352	83	
5	100000	23700	10200	3520	832	
6	1000000	237000	102000	35200	8320	293
7				352000	83200	2930
8				3520000	832000	29300
9				35200000	8320000	293000

Na **Figura 2.3** está representada a linha de montagem utilizada para calibrar os contadores de partículas óticos. De seguida, são descritos individualmente todos os equipamentos utilizados nesta linha de montagem.

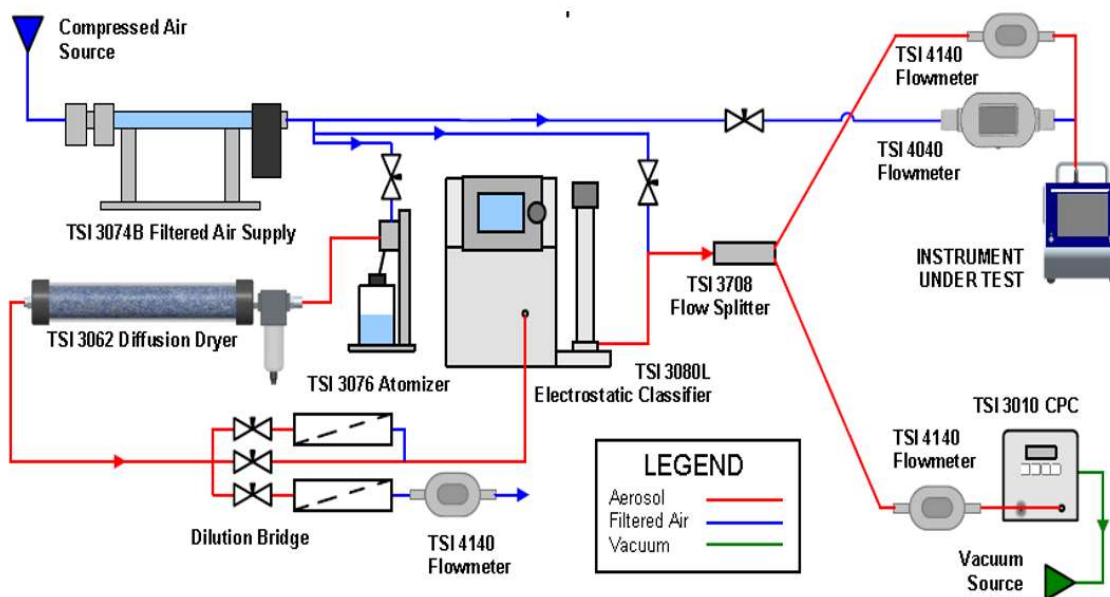


Figura 2.3 Esquema geral da montagem para calibrar contadores de partículas óticos^[17]

TSI 3074B Filtered Air Supply

Este equipamento é utilizado para purificar a fonte de ar comprimido necessária onde são removidas as partículas de óleo e a humidade presentes no mesmo. É constituído por dois pré filtros onde são removidas quaisquer partículas ou gotículas presentes por coalescência, uma membrana seletiva onde é removida a humidade presente no ar e por fim, remove partículas finas remanescentes através de um filtro HEPA de alta eficiência. Possui ainda uma válvula que permite regular a pressão de saída do ar comprimido.

TSI 3076 Atomizer

Este equipamento é utilizado para gerar o aerossol contendo as partículas de tamanho certificado. O ar comprimido purificado, é então expandido através de um orifício, criando uma zona de baixa pressão dentro do equipamento. O equipamento possui um reservatório com água onde se adicionam as partículas de tamanho certificado, sendo estas arrastadas até à câmara de atomização, onde são atomizadas pelo o jato de ar que entra no sistema, formando-se assim o aerossol. As gotículas de maior dimensão são removidas por impacto na parede oposta ao jato de ar, sendo estas drenadas na parte inferior do bloco de montagem. Um spray fino de aerossol deixa o atomizador através de um encaixe no topo do equipamento. As partículas geradas são electrostáticamente instáveis, sendo que a partir deste passo, apenas poderão ser usados materiais à base de aço inoxidável, Teflon e tubos de carbono de baixa condutividade, de modo a minimizar perdas de amostra ao longo do processo.

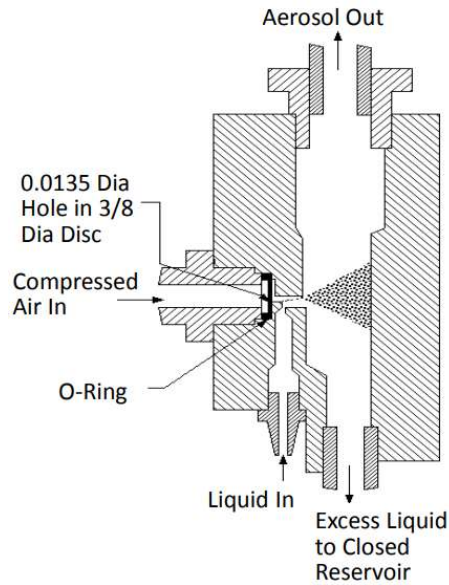


Figura 2.4 Atomizador ^[18]

TSI 3062 Diffusion Dryer

Este equipamento tem como função secar o aerossol gerado, onde está incorporado inicialmente um filtro que remove as gotículas de água de maior dimensão. O aparelho é composto por dois cilindros concêntricos, sendo o interno formado por uma tela de arame e o externo formado por acrílico, estando entre os dois, um volume de sílica gel. A água presente no aerossol húmido ao passar pelo cilindro interior, flui através do arame difundindo-se na sílica gel. A perda de partículas é minimizada pois estas não entram em contacto com a sílica.

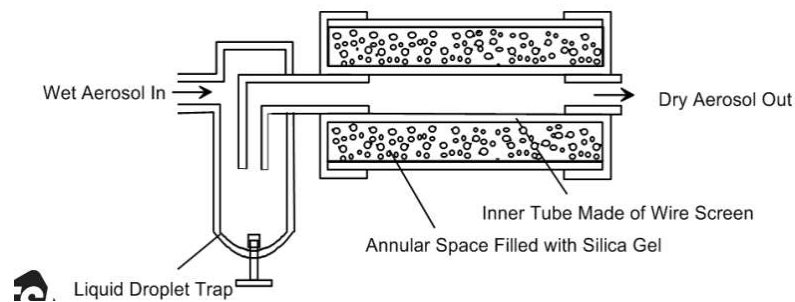


Figura 2.5 TSI 3062 Difusion Dryer ^[19]

TSI 3088 Aerosol Neutralizer/ TSI 3080 Electrostatic Classifier

Este equipamento utiliza uma fonte suave de raios-X para ionizar partículas do aerossol, de modo haver partículas carregadas tanto negativamente como positivamente. Com um tempo de residência suficiente no neutralizador, obtém-se um equilíbrio de distribuição de carga no aerossol.

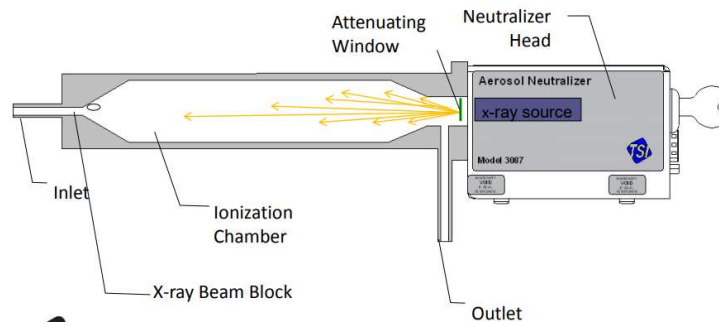


Figura 2.6 TSI 3088 Aerosol Neutralizer ^[20]

De seguida, este fluxo de partículas, passará por uma haste de alta-tensão carregada negativamente, onde a voltagem da mesma é controlada pelo operador, de modo a ser criado um determinado campo elétrico. Ao passarem por esta haste, as partículas ionizadas irão descrever uma determinada trajetória de acordo com a **Figura 2.7**, de acordo com o campo elétrico aplicado, saindo apenas deste equipamento, o tamanho permitido pelo campo elétrico aplicado.

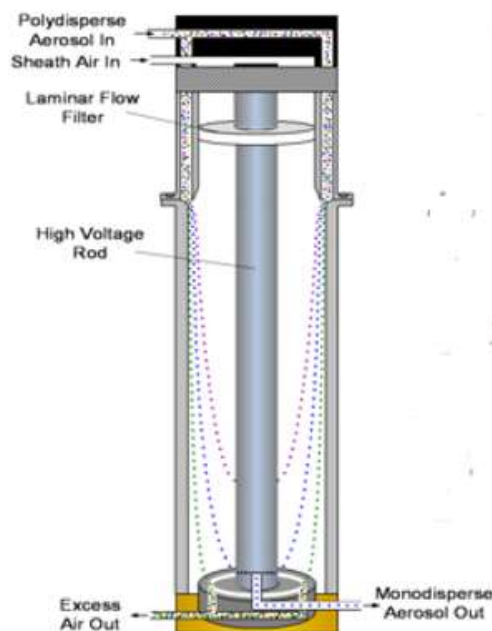


Figura 2.7 Campo elétrico criado pela haste ^[15]

TSI 3708 Flow splitter

Este equipamento é utilizado para dividir o fluxo gerado de aerossol até quatro partes iguais, permitindo assim em simultâneo, a calibração de três contadores diferentes. Para garantir uma boa divisão de fluxos, é necessário garantir turbulência suficiente neste equipamento, visto que para fluxos laminares, a divisão em partes iguais não é eficaz.

TSI 3772 CPC (Contador de partículas padrão)

Como contador de partículas padrão, é utilizado um contador de partículas por condensação (TSI 3772 CPC), sendo apresentado na **Figura 2.8**, o esquema do seu funcionamento.

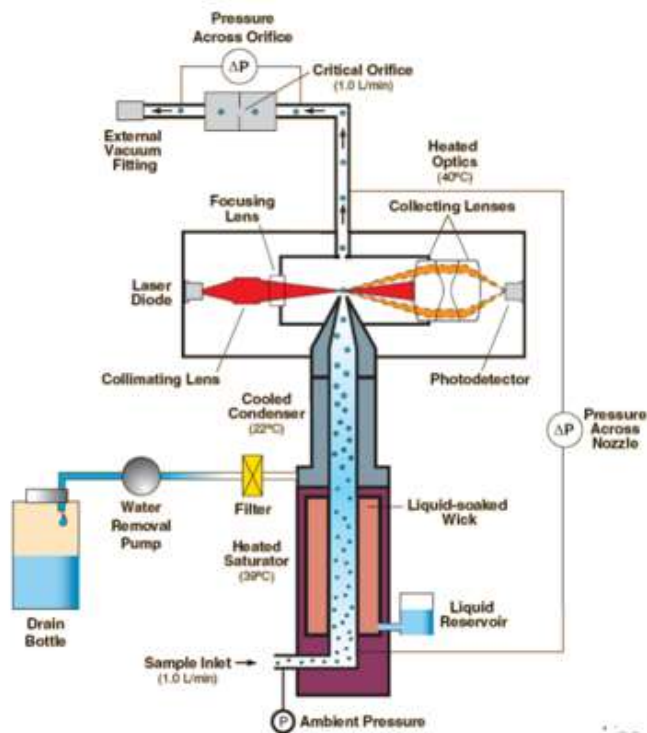


Figura 2.8 Esquema do funcionamento do Contador de partículas por condensação padrão ^[21]

O aerossol contendo as partículas certificadas é arrastado continuamente até um ponto onde é aquecido e difundido em n-butanol vaporizado. Posteriormente, a dispersão partículas+butanol passa por um condensador formando-se gotículas de n-butanol (cada uma contendo uma partícula) de tamanho suficiente para serem detetadas por um detetor ótico e onde é determinada a sua concentração em pp/cm^3 tendo em conta o caudal de entrada do equipamento.

2.5 – Calibração de acordo com a ISO 21501-4 [22]

A norma ISO 21501-4:2018 é responsável pela descrição do método de calibração de OPCs para tamanhos de partículas entre 0,1 e 10 μm . Os requisitos mínimos a serem avaliados durante a calibração de um OPC são:

- Erro de configuração de tamanho;
- Eficiência de contagem;
- Erro no caudal de amostragem;
- Falsa contagem;
- Resolução de tamanho;

Geralmente, os OPCs presentes no mercado apresentam a contagem das partículas numa amostra de ar por intervalos de tamanhos predefinidos em conformidade com a ISO 14644-1, sendo que

as partículas detetadas, são apresentadas por intervalos de tamanho e não por contabilização de tamanhos individuais.

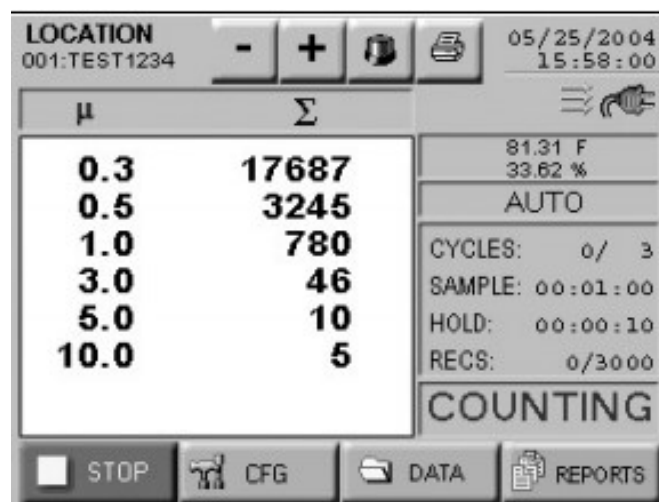


Figura 2.9 Exemplo de um display de um Contador de partículas ótico

Nestes casos, a avaliação do erro de configuração de tamanho e da resolução de tamanho segundo a ISO 21501-4, não é possível, pois por exemplo para as 780 partículas contadas para o canal 1 μ m como apresentado na **Figura 2.9**, corresponde na realidade a todas as partículas contadas entre o canal 1 μ m e 3 μ m.

Erro de configuração de tamanho (ϵ)

Este teste consiste em avaliar o erro da atribuição do tamanho do OPC em relação ao tamanho real das partículas detetadas.

Através da conexão de um analisador de pulsos elétricos, como por exemplo um osciloscópio ou um voltímetro, ao OPC, é possível determinar a distribuição para a voltagem dos pulsos elétricos das partículas geradas ao serem detetadas pelo equipamento (**Figura 2.10**).

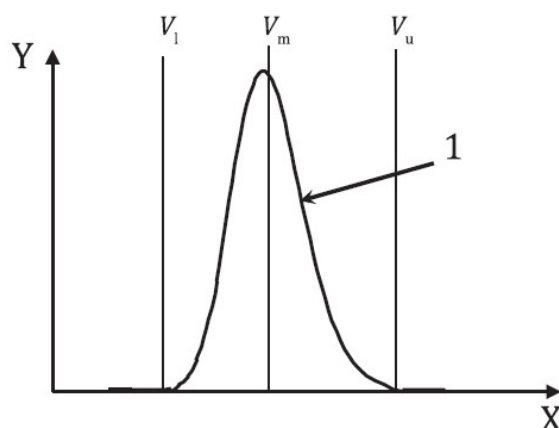


Figura 2.10 Exemplo de uma distribuição do tamanho dos pulsos elétricos

Na Figura 2.10, X corresponde á voltagem dos pulsos, Y à frequência, V_l à voltagem mínima limite, V_m à voltagem média e V_u ao limite superior de voltagem. A voltagem média dentro dos limites V_l e V_u deve ser calculada e atribuída como o tamanho real das partículas determinadas (x_c).

O erro de configuração de tamanho é calculado da seguinte forma:

$$\varepsilon = \frac{x_c - x_i}{x_i} \quad (2.1)$$

Sendo x_i é o tamanho determinado pelo OPC e x_c o tamanho real correspondente a V_m .

Eficiência de contagem (η)

Este parâmetro a determinar é possivelmente o mais importante de toda a calibração pois é aquele que avalia o rácio entre as concentrações lidas pelo OPC e o CPC padrão. Sendo assim, este parâmetro é determinado pela medição em paralelo do OPC a calibrar e o CPC padrão, para um determinado tamanho de partículas a ser gerado, sendo calculado pela equação seguinte:

$$\eta = \frac{C_1}{C_0} \quad (2.2)$$

Sendo η é a eficiência da contagem, C_1 as partículas contadas pelo OPC e C_0 as partículas contadas pelo CPC.

Para avaliar este parâmetro é necessário no mínimo duas populações de partículas de calibração, sendo uma correspondente ao tamanho mais próximo do tamanho mínimo detetado pelo equipamento, e outro correspondente ao tamanho 1,5 ou 2 vezes superior ao tamanho mínimo detetável. Durante a avaliação deste parâmetro, a concentração medida tanto pelo CPC de referência como o OPC a calibrar, não pode ultrapassar 25% da concentração máxima permitida para cada um dos equipamentos.

Erro no caudal de amostragem (ε_q)

Este teste tem por objetivo avaliar se o caudal de amostragem do OPC está dentro das especificações fornecidas pelo fabricante do OPC.

O erro do caudal de amostragem é calculado da seguinte forma:

$$\varepsilon_q = q_m - q_s \quad (2.3)$$

Sendo ε_q é o erro do caudal de amostragem do equipamento, q_s o caudal especificado pelo fabricante do equipamento e o q_m o caudal medido por um caudalímetro de referência.

O caudalímetro a ser utilizado deverá ter uma baixa queda de pressão e um certificado de calibração válido.

Falsa contagem

Este teste consiste em avaliar a contagem do equipamento para um volume de ar que não contenha nenhuma partícula mensurável. Este teste é feito para o tamanho mínimo detetável pelo OPC, estando conectado à entrada do equipamento um filtro HEPA, durante 35 minutos ou de modo a perfazer 1m³ de caudal. Presume-se que a probabilidade de aparecimento de contagens falsas seja descrita pela distribuição de Poisson. A distribuição de Poisson é definida por:

$$P(X; \lambda) = \frac{e^{-\lambda} \lambda^X}{X!} \quad (2.4)$$

Sendo X é o número de falsas contagens, λ é o valor médio da população, $P(X; \lambda)$ é a probabilidade de observar X de uma população com o valor médio λ .

O limite superior de confiança é definido por:

$$\sum_{x=0}^X P(X, \lambda_u) = \varepsilon \quad (2.5)$$

Sendo ε o nível de significância. Quando o limite de confiança é de 95%, ε é igual a 0,05.

Na **Tabela 2.2**, estão descritos os limites superiores de confiança de acordo com as contagens observadas. Quando a contagem observada é igual a zero, é possível ter três contagens com uma probabilidade de 5 %.

Tabela 2.2 Contagens observadas para um limite de confiança de 95 %

Contagens observadas	Limite de confiança superior λ_u
0	3
1	4,7
2	6,3
3	7,8
4	9,2
5	10,5
6	11,8
7	13,1
8	14,4
9	15,7
10	17,0

Resolução de tamanho (R)

O objetivo deste teste é avaliar a capacidade do OPC distinguir partículas de tamanhos diferentes. Este parâmetro é então calculado pela seguinte equação:

$$R = \frac{\sqrt{\sigma^2 - \sigma_c^2}}{x_c} \quad (2.6)$$

Sendo σ o desvio padrão aparente da distribuição determinada para os pulsos elétricos detetados pelo OPC, σ_c o desvio padrão em relação ao tamanho certificado pelo fabricante das partículas padrão, e x_c o tamanho médio certificado das partículas padrão.

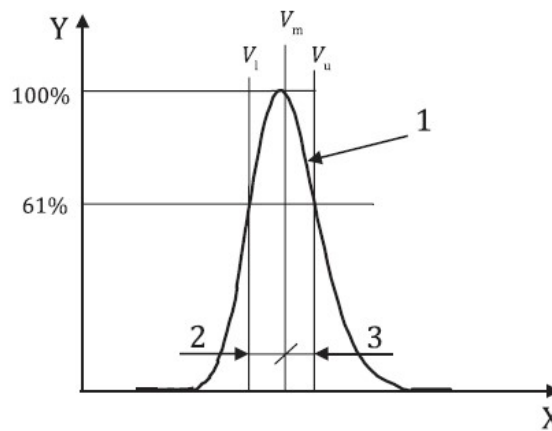


Figura 2.11 Distribuição dos tamanhos dos pulsos para calcular a resolução do tamanho

Como apresentado na **Figura 2.11**, são determinados os limites de tensão superiores e inferiores V_l e V_u , que correspondem a 61% da altura do pulso na distribuição calculada. De seguida, são determinados os tamanhos x_l e x_u correspondentes a V_l e V_u , e é calculado o valor absoluto das diferenças $|x_l - x_c|$ e $|x_u - x_c|$, sendo x_c o tamanho certificado das partículas padrão. O desvio padrão aparente é então igual ao valor absoluto das diferenças $|x_l - x_c|$ e $|x_u - x_c|$ maior.

Critérios de conformidade segundo a ISO 21501

Os seguintes critérios apresentados na **Tabela 2.3**, não tem em consideração a incerteza do resultado final obtido.

Tabela 2.3 Critérios para os OPCs conforme a ISO 21501 ^[22]

	ε	η no tamanho mínimo detetável (%)	η para tamanhos 1,5 ou 2 vezes acima do mínimo detetável (%)	R	Contagens falsas	E_q
Valor alvo	0	50	100	0	Consoante as especificações do fabricante	0
Critério (%)	± 10	± 20	± 10	± 15	Consoante as especificações do fabricante	± 5

3 – Validação de métodos internos

A qualidade das medidas instrumentais e a confiabilidade estatística dos cálculos envolvidos na validação de um método, são dois parâmetros de elevada importância que demonstram o bom desempenho de qualquer técnica analítica implementada num laboratório. A validação é um dos passos a ter em conta quando se quer a implementar um método, pois é através da validação que conseguimos garantir a aplicabilidade, fiabilidade para a qualidade assegurada e demonstração de competência técnica. Nesta fase são efetuados diversos ensaios que permitem definir indicadores e critérios para os mesmos, do bom desempenho das técnicas como é o caso da seletividade, curva de calibração, estudo da linearidade, sensibilidade do método, limites de deteção (LD) e quantificação (LQ), precisão, exatidão e robustez. A estimativa destes parâmetros pode variar de acordo com a técnica analítica empregue, ou com os guias de validação a seguir.^[23]

A norma ISO/IEC 17025 foi criada de modo a orientar os laboratórios para promover a confiança e competência no funcionamento dos mesmos, sendo esta norma específica para laboratórios de ensaio e calibração, onde a validação é referenciada como um dos requisitos técnicos na qualidade assegurada pelos laboratórios.

Para a validação do método de calibração de contadores de partículas, utilizou-se o “Guia Relacre n.º13 – Validação de métodos internos de ensaio em análise química”, que foi publicado no ano 2000 com o objetivo da uniformização de critérios utilizados para demonstrar que um método interno de ensaio, nas condições em que é praticado, tendo as características necessárias para a obtenção de resultados com a qualidade exigida. Este documento estabelece linhas de orientação a seguir pelos Laboratórios Químicos em Portugal, que pratiquem métodos internos de ensaio.

Os requisitos mínimos para a validação de métodos internos de ensaio dependem do tipo de método em causa e compreendem o estudo e conhecimento dos parâmetros seguintes^[24]:

- Gama de trabalho/Linearidade;
- Limiares analíticos (Deteção e Quantificação);
- Sensibilidade;
- Precisão;
- Exatidão.

3.1 – Avaliação Indireta

Neste tipo de validação são determinados os parâmetros característicos e critérios de aceitação para o trabalho realizado em rotina.

3.1.1 - Especificidade/Seletividade

A Seletividade é a capacidade de um método identificar e distinguir um analito em particular numa mistura complexa sem interferência dos outros componentes. Esta característica depende, no entanto, do tipo de compostos a analisar. Diz-se que um método é específico quando permite discriminar o analito relativamente a outras substâncias, eventualmente presentes na amostra a analisar, ou seja, quando oferece garantias que a grandeza medida provém apenas do analito. Assim, será necessário averiguar a possível interferência de outras substâncias eventualmente presentes na amostra, utilizando para o efeito uma amostra complexa (multi-componente).

Um método analítico pode ser considerado aplicável (específico e seletivo) quando na prática, e após a realização de testes de recuperação, se verificar que as taxas de recuperação são próximas de 100%. O êxito das taxas de recuperação depende obviamente do tipo de metodologia praticada, isto é, se para alguns métodos se admite intervalos de recuperação mais alargados devido às próprias características do método, para outros não poderão ser tolerados grandes intervalos. Caberá ao Laboratório, que realiza ensaios de recuperação, ter critérios de aceitação relativos às taxas de recuperação conseguidas, baseados em dados e factos credíveis.

3.1.2 - Quantificação

Na fase de validação é necessário determinar outros parâmetros de elevada importância como é o caso das curvas de calibração, gama de trabalho, limiares analíticos e sensibilidade.

3.1.2.1 – Curva de calibração

As curvas de calibração são a relação entre o sinal e a concentração ou uma quantidade de substância conhecida. Inicialmente, na fase de validação, estas curvas são efetuadas diariamente e posteriormente, com base no histórico adquirido, procede-se ao estudo da sua estabilidade face a critérios de aceitação entretanto definidos. Quando se utiliza o método dos mínimos quadrados, o eixo das ordenadas (y) representa a resposta instrumental do equipamento e o eixo das abcissas (x) representa sempre às concentrações dos padrões. Na fase de validação quando se recorre ao uso equipamentos/software para efetuar cálculos, o laboratório deve evidenciar em que condições se obtêm resultados compatíveis. [25]

3.1.2.2 – Gama de trabalho

A gama de trabalho muitas vezes já se encontra definida em literatura reconhecida, sendo o seu estudo neste caso não obrigatório, mas se o laboratório o quiser efetuar pode recorrer ao teste de homogeneidade das variâncias quando envolve o traçado de curvas de calibração. Em métodos em que isso não acontece deve-se definir previamente a gama de trabalho tendo em conta os diversos fatores que poderão influenciar o trabalho, por exemplo, quantidade de amostra disponível.

Para a avaliação da gama de trabalho em métodos que utilizam modelos de calibração linear, ou de 2º grau, são recomendados pela ISO 8466-1 e pela ISO 8466-2 respetivamente, dez pontos de calibração, não devendo ser em número inferior a cinco, distribuindo-se de igual modo na gama de concentrações. O primeiro e o último padrão são analisados em 10 réplicas independentes. Definida a gama de trabalho, é usado o teste de homogeneidade de variâncias, de modo a avaliar se existem diferenças significativas nas variâncias dos limites da gama de trabalho. [23,24,26,27]

Teste de homogeneidade de variâncias

Determinam-se as variâncias associadas ao primeiro e último padrão (S_1^2 e S_{10}^2) do seguinte modo:

$$S_i^2 = \frac{\sum_{j=1}^{10} (y_{i,j} - \bar{y}_i)^2}{n_i - 1} \quad (3.1)$$

Sendo:

$$\bar{y}_i = \frac{\sum_{j=1}^{10} y_{i,j}}{n_i} \quad (3.2)$$

Para $i = 1$ e $i = 10$. i representa o número do padrão e j o número de repetições efetuadas para cada padrão.

Para avaliar se existem diferenças significativas nas variâncias dos limites da gama de trabalho, é feito o cálculo do valor PG, sendo depois comparado com o valor tabelado da distribuição de F de Snedecor/Fischer, para $n-1$ graus de liberdade:

$$a) PG = \frac{S_{10}^2}{S_1^2} \text{ quando } S_{10}^2 > S_1^2 \quad (3.3)$$

$$b) PG = \frac{S_1^2}{S_{10}^2} \text{ quando } S_1^2 > S_{10}^2 \quad (3.4)$$

- Se $PG \leq F$: a gama de trabalho está bem ajustada pois as diferenças de variâncias não são significativas.
- Se $PG \geq F$: a gama de trabalho não está bem ajustada pois as diferenças de variâncias são significativas, sendo que se deve reduzir a gama de trabalho até $PG \leq F$.

3.1.2.3 – Linearidade

A linearidade é a capacidade que um método analítico tem para fornecer resultados diretamente proporcionais à variação de concentração do analito, sendo esta capacidade representada por uma expressão matemática usada posteriormente para calcular a concentração de analito real.

Para o estudo da linearidade, calcula-se a função linear e a função não linear para um conjunto de pares ordenados, bem como os respetivos desvios padrão residuais ($S_{y/x}$ e S_{y2})

A diferença de variâncias é calculada da seguinte forma:

$$DS^2 = (N - 2) \cdot S_{y/x}^2 - (N - 3) \cdot S_{y2}^2 \quad (3.5)$$

Em que N é o número de padrões de calibração.

Calcula-se o valor teste, PG :

$$PG = \frac{DS^2}{S_{y2}^2} \quad (3.6)$$

Compara-se o valor de PG com o valor tabelado na distribuição F de Snedecor/Fischer:

- Se $PG \leq F$: a função é linear.
- Se $PG \geq F$: a função não é linear.

A avaliação da linearidade pode também ser feita através da representação gráfica da função de calibração juntamente com o cálculo e análise do coeficiente de correlação, contudo, esta avaliação deve ser bem interpretada, pois os coeficientes de correlação são bons indicadores de correlação, mas não necessariamente de linearidade. [24]

3.1.2.4 - Limiares analíticos

Os conceitos de limite de deteção (*LD*) e limite de quantificação (*LQ*) são extremamente importantes, pois estes fornecem os limiares analíticos inferiores onde é possível detetar e quantificar o analito com uma determinada precisão e exatidão. [24,29]

O intervalo compreendido entre o limite de deteção e o limite de quantificação deve ser considerado como uma zona de deteção semi-quantitativa e não quantitativa, não devendo ser reportados valores numéricos neste intervalo. [24,30]

Estes limites dependem de diversos fatores que variam no tempo (contaminações, tipo de amostra, equipamento, operador, ...), devendo assim ser reavaliados sempre que haja variação de equipamento, pessoal, critérios, quando se trabalha com gamas baixas de concentração. [22]

A atualização dos limiares analíticos deve ser efetuada sempre que:

- Ocorrerem alterações de analistas, reagentes, equipamento, ambiente, entre outros;
- Se faz uma nova curva de calibração, caso o método envolva o traçado de uma curva de calibração.

Limite de deteção (*LD*)

O *LD* corresponde ao teor mínimo do qual é possível detetar a presença do analito com uma certeza estatística razoável. Representa a mais pequena quantidade de substância a analisar que pode ser detetada numa amostra, mas não necessariamente quantificada como valor exato, uma vez que a quantificação a este nível está sujeita a erros significativos. [24]

Em termos qualitativos, o conceito de limite de deteção corresponde á menor concentração em que é possível distinguir o analito do branco, ou seja, de uma amostra que contém a mesma matriz, mas que não contenha o analito.

O limite de deteção pode ser determinado através de várias réplicas de brancos/padrões vestígio ou através da calibração linear. Na primeira situação, o *LD* pode ser expresso por:

$$LD = X_0 + K \cdot \sigma_0 \quad (3.7)$$

Sendo X_0 a média aritmética do teor de uma série de brancos ou padrões vestígio (entre 10 e 20 ensaios), preparados de forma independente e lidos ao longo de vários dias de trabalho, e σ_0 corresponde ao desvio-padrão associado a X_0 . Partindo do princípio que se trata de uma distribuição normal de erros (gaussiana) e de que a lei de probabilidade de X_0 é suficientemente conhecida, então o valor de **K** (constante da distribuição normal) é 3,3 para um nível de confiança de cerca de 99,7%.

A segunda situação, envolve a utilização de uma calibração linear, sendo que o *LD* pode ser expresso por:

$$LD = \frac{[3,3 \cdot S_{y/x}]}{b} \quad (3.8)$$

Sendo $S_{y/x}$ o desvio padrão residual da curva de calibração e b é o declive da mesma.

Limite de quantificação (LQ)

O LQ corresponde á menor concentração medida a partir da qual é possível quantificar o analito, com uma determinada exatidão e precisão. Em termos práticos, LQ corresponde ao padrão de calibração de menor concentração. Após a determinação deste limite, o mesmo deve ser testado para averiguar se a exatidão e precisão conseguida é satisfatória, recorrendo a uma série de padrões internos, em condições de precisão intermédia, cuja concentração se encontre próxima ou igual à do limiar de quantificação.

O coeficiente de variação (CV) associado, também conhecido por desvio-padrão relativo, não deve exceder 10%. Na prática, só podem ser reportados valores de concentrações superiores ao LQ .^[24]

Quantitativamente, o limite de quantificação é determinado por:

$$LQ = X_0 + 10 \cdot \sigma_0 \quad (3.9)$$

Sendo X_0 a média aritmética do teor de uma série de brancos ou padrões vestígio (entre 10 e 20 ensaios), preparados de forma independente e lidos ao longo de vários dias de trabalho, e σ_0 corresponde ao desvio-padrão associado a X_0 .

Em caso de utilização do padrão vestígio ou branco fortificado, o LQ é determinado recorrendo-se a um conjunto de padrões vestígio ou brancos fortificados, independentes, testados em condições de precisão intermédia, sujeitos a estudos de exatidão e precisão. Aceite-se como estimativa do LQ , a concentração utilizada, desde que os parâmetros antes citados revelem níveis aceitáveis, em regra valores cujo desvio é inferior a 10%.

Em caso do método envolver a utilização de uma calibração linear, o LQ pode ser determinado da seguinte forma:

$$LQ = \frac{[10 \cdot S_{y/x}]}{b} \quad (3.10)$$

Sendo $S_{y/x}$ o desvio padrão residual da curva de calibração e b é o declive da mesma.

3.1.2.5 - Sensibilidade

A sensibilidade de um método corresponde á derivada de primeira ordem da curva de calibração. Sendo assim, a sensibilidade pode ser definida como o quociente entre o acréscimo do valor lido Δy e a variação da concentração Δx correspondente aquele acréscimo.

$$Sensibilidade = \frac{\Delta y}{\Delta x} \quad (3.11)$$

Esta característica avalia a capacidade de um método distinguir pequenas diferenças de concentração para um analito.

A sensibilidade é um parâmetro interessante pelo seu aspeto relativo, ou seja,

- quando se pretende avaliar a evolução desta grandeza ao longo do tempo;
- quando se compara a sensibilidade de vários métodos analíticos para um mesmo analito, baseados em modelos lineares;
- quando se compara a sensibilidade para vários analitos.

O termo sensibilidade encontra-se associado à capacidade de resposta do analito e não deve ser confundido com o limite de deteção, que corresponde à menor concentração do analito que pode ser detetada.

3.1.3 – Precisão

A precisão tem como objetivo avaliar a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos sobre uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, em condições definidas.

Existem duas formas para avaliar esta dispersão, designadas por repetibilidade e reprodutibilidade. Entre estas duas medidas de precisão existe uma situação intermédia que se designa por precisão intermédia ou variabilidade intralaboratorial.

3.1.3.1 – Repetibilidade

A repetibilidade indica a precisão de um método de ensaio realizado nas mesmas condições experimentais e num curto intervalo de tempo. Estas condições devem ser tão estáveis quanto possível como, sendo estas, o mesmo laboratório, analista, equipamento, reagentes, num curto intervalo de tempo.^[20]

O limite de repetibilidade (r) é o valor abaixo do qual se deve situar, com uma probabilidade específica (normalmente 95%), a diferença absoluta entre dois resultados de ensaio (X_i , X_{i-1}), obtidos nas condições acima referidas.

Na prática aceitam-se os resultados de duas determinações efetuadas em condições de repetibilidade se $|X_i - X_{i-1}| \leq r$. Se a amplitude entre os dois ensaios seja superior ao limite de repetibilidade, será necessário, numa primeira fase, fazer uma análise crítica e, caso seja necessário, recorrer à repetição de ensaios segundo um plano assente em dados bibliográficos ou normas, nomeadamente as Normas ISO 5725-2 e ISO 5725-6.^[24]

O limite de repetibilidade é dado por:

$$r = t \cdot \sqrt{2} \cdot S_r \quad (3.12)$$

Sendo S_r determinado da seguinte forma:

$$S_{ri}^2 = \frac{\sum_{w=1}^p [(n_{wi} - 1) \cdot S_{wi}^2]}{\sum_{w=1}^p (n_{wi} - 1)} \quad (3.13)$$

Sendo S_{ri}^2 a variância de repetibilidade associada aos resultados considerados para cada laboratório, S_{wi}^2 a variância associada aos resultados considerados para cada laboratório, $(n_{wi} - 1)$ o número de graus de liberdade da série de análises e o p , o número de laboratórios participantes.

Se considerarmos um nível de confiança de 95% o limite de repetibilidade é dado por:

$$r = 1,96 \cdot \sqrt{2} S_r = 2,8 \cdot S_r \quad (3.14)$$

Também a partir dos dados obtidos é possível determinar o Coeficiente de Variação de Repetibilidade (CV_r) por divisão do desvio padrão de repetibilidade pela média dos valores considerados:

$$\%CV_r = \frac{S_r}{\bar{x}} \times 100 \quad (3.15)$$

Sendo S_r o desvio padrão de repetibilidade e \bar{x} a média dos valores considerados.

3.1.3.2 – Reprodutibilidade

A reprodutibilidade exprime a precisão de um método de ensaio efetuado em condições experimentais diferentes, utilizando o mesmo método de ensaio numa mesma amostra, fazendo variar determinadas condições de medição como, operadores diferentes, laboratórios diferentes, equipamentos diferentes e intervalo de tempo diferentes. ^[26]

O objetivo da reprodutibilidade é verificar a homogeneidade de resultados quando uma mesma amostra é realizada por um mesmo método, mas variando as condições de medição. A sua determinação é obtida pela realização de ensaios interlaboratoriais (EIL), onde vários fatores podem influenciar este parâmetro de desempenho, incluindo diferenças de temperatura ambiente e humidade, equipamento com características diferentes, reagentes de diferentes fornecedores ou diferentes lotes e operadores com diferentes experiências e rigor.

Nos ensaios interlaboratoriais, é feito o envio de uma série de amostras aos laboratórios participantes, os quais realizam ensaios sobre a mesma amostra. O valor da variância associada à reprodutibilidade é determinado segundo a expressão:

$$S_{Ri}^2 = S_{Li}^2 + S_{ri}^2 \quad (3.16)$$

Sendo S_{Ri}^2 a variância da reprodutibilidade, S_{Li}^2 a variância interlaboratorial e S_{ri}^2 a variância da repetibilidade.

Quando se pretende a implementação de um novo método de análise, o estudo da reprodutibilidade de um método é imprescindível, pois permite averiguar a precisão do método sobre diferentes condições de trabalho.

O limite de reprodutibilidade (R) corresponde ao valor máximo admissível para a diferença absoluta entre ensaios em condições de reprodutibilidade, determinada para o nível de confiança de 95%. Sendo assim, o limite de reprodutibilidade é dado por:

$$R = t \cdot \sqrt{2} \cdot S_{Ri} = 1,96 \cdot \sqrt{2} \cdot S_{Ri} = 2,8 \cdot S_{Ri} \quad (3.17)$$

Sendo S_{Ri} o desvio padrão da reprodutibilidade associado aos resultados considerados, para cada laboratório.

O coeficiente de variação de reprodutibilidade (CV_R) em percentagem é dado por:

$$\%CV_R = \frac{S_R}{\bar{x}} \times 100 \quad (3.18)$$

Sendo S_R o desvio padrão de repetibilidade e \bar{x} a média dos valores considerados.

3.1.3.3 – Robustez ^[27]

A robustez de um método corresponde à capacidade de este produzir o mesmo resultado, perante pequenas alterações das condições experimentais (por exemplo, de temperatura, concentração do analito, etc) que possam ocorrer quando está a ser executado, de modo a que a sua exatidão e precisão não sejam afetadas.

Este parâmetro só poderá ser avaliado numa fase final da validação do método.

Para determinar a robustez de um método de ensaio, pode-se recorrer ao teste de YOUNDEN. Trata-se de um teste simples, que permite não só avaliar a robustez do método, como também seriar a influência de cada uma das variações nos resultados finais, indicando qual o tipo de influência (por excesso ou por defeito) de cada uma dessas variações. Quanto maior for a robustez de um método, maior será a confiança desse relativamente à sua precisão.

3.2 – Avaliação direta

Este tipo de avaliação tem como objetivo determinar a exatidão de um método de ensaio, ou seja, analisar a concordância entre o resultado obtido por um método de análise e um valor de referência aceite como verdadeiro. Neste tipo de análise, os principais processos utilizados para avaliar a exatidão de um método são:

- Materiais de referência certificados (MRC)
- Ensaios Interlaboratoriais
- Testes comparativos.

3.2.1 – Exatidão

A exatidão de um método de ensaio permite avaliar a proximidade entre o valor obtido (μ) pelo método de análise e o valor de referência (τ) convencionalmente aceite como verdadeiro. Este parâmetro, que está dependente de erros sistemáticos, pode ser estimado com base em análise de materiais de referência certificados (MRC), participação em ensaios interlaboratoriais (EIL) e realização de ensaios de recuperação. Pode ser expresso através de:

- Erro absoluto (Δ);
- Erro relativo (Er);
- Fator de desempenho (z -score);
- Erro normalizado (En);
- Percentagem de recuperação ($\%Rec$).

3.2.1 – Materiais de Referência Certificados, MRC

Os materiais de referência certificados (MRC) são acompanhados de documentação emitida por uma entidade qualificada fornecendo valores de uma ou mais grandezas especificadas, incertezas e rastreabilidades associadas e procedimentos válidos. Segundo o Guia para a aplicação da NP EN ISO/IEC 17025, os MRC são “preparados por entidades reconhecidas, sendo atribuídos valores certificados e respetivas incertezas aos parâmetros”.^[28] Estes estabelecem a rastreabilidade das medições químicas e permitem controlar a exatidão do método utilizado. Desta forma, poderão ser utilizados no processo de validação, na implementação ou como controlo de qualidade na utilização quotidiana.^[29]

A aquisição de um MRC deve ser feita a um organismo reconhecido e credível. Os MRC são utilizados para avaliar o desempenho de um laboratório, através da análise do mesmo. O valor obtido na análise de um MRC deve ser comparado com o valor certificado, determinando-se o erro e exatidão da análise. Quando o valor obtido se encontra fora do intervalo de incerteza indicado para o valor certificado, o Laboratório deve procurar as causas deste desvio e tentar aceitá-las ou eliminá-las. Conforme o rigor definido para os seus resultados, o Laboratório pode adotar critérios diferentes para aceitação dos resultados dos MRC. Para avaliar os resultados obtidos, são utilizados os seguintes testes de aptidão:

- Erro relativo;
- Teste de hipóteses (t -test);
- Fator de desempenho (z -score);
- Erro normalizado.

3.2.2 – Ensaios Interlaboratoriais^[30]

Existem diversos tipos de ensaios interlaboratoriais, consoante os objetivos a que se destinam, apresentando-se de seguida alguns exemplos:

Ensaio interlaboratorial de aptidão - Tem como objetivo avaliar o desempenho de vários laboratórios participantes, onde em alguns países, são usados como condição para acreditação do laboratório; se possível, deve ser rastreado a um MRC, podendo ser usados os métodos que os participantes entenderem;

Ensaio interlaboratorial de normalização - Tem como objetivo estudar as características de um método de análise, nomeadamente a sua reprodutibilidade e repetibilidade; neste caso, é condição de acesso a utilização exclusiva do método em causa;

Ensaio interlaboratorial de certificação - Tem como objetivo obter o valor certificado para um material candidato a MRC, sendo usado em alguns laboratórios como condição de certificação com técnicas de ensaio diferentes.

Caso o Laboratório pretenda demonstrar que tem uma precisão compatível em relação a outros laboratórios, pode recorrer a um ensaio do tipo de normalização. Mas quando tem como objetivo evidenciar a exatidão dos seus resultados, então deve participar em ensaios do tipo de aptidão ou certificação.

3.2.3 – Testes comparativos ^[23]

Na validação de um método interno de ensaio, o uso de testes comparativos é uma mais-valia, para além de uma opção mais económica, uma vez que permite estabelecer a comparação entre os resultados obtidos por esse mesmo método e os resultados de um método considerado como referência. Este tipo de ensaio comparativo pretende fundamentalmente realizar o estudo da proximidade dos resultados obtidos pelos dois métodos de ensaio, ou seja, avaliar a exatidão do método interno face ao método de referência. Em termos práticos, usando os dois métodos de ensaio em separado sobre as mesmas amostras, são realizadas análises em replicado. Este tipo de comparação pode ser feito tanto numa gama restrita de concentrações como em toda a gama de concentrações na qual se pretende validar o método.

Existem várias formas para comparar os resultados obtidos por dois métodos de ensaio, nomeadamente:

- Teste de hipótese: teste t das médias
- Teste de hipótese: teste t das diferenças (amostras emparelhadas);
- Teste da regressão linear entre dois métodos de ensaio.

4 – Incertezas ^[31]

Segundo o “Guia para a Expressão da Incerteza de Medição- GUM” a incerteza é definida da seguinte forma:

"Parâmetro associado ao resultado de uma medição que caracteriza a dispersão de valores que se pode razoavelmente atribuir à mensuranda".

O objetivo do cálculo da incerteza de uma medição é modelar estatisticamente um processo de medição, tendo em conta as grandezas de entrada e as suas características para determinar um resultado final, explicitando a extensão e a natureza da sua exatidão. É regra na apresentação de resultados em metrologia associar ao valor da mensurada um intervalo de confiança de 95 % que contenha o resultado da medição, indicativo da distribuição dos valores que podem razoavelmente ser atribuídos à mensurada.

As incertezas de medição associadas às grandezas de entrada classificam-se pela forma com são estimadas, podendo ser do “Tipo A” ou do “Tipo B”.

Incerteza do Tipo A – Determinada a partir de uma série de observações independentes associadas a uma grandeza de entrada, nas mesmas condições de medição. A incerteza é depois calculada através do cálculo do desvio-padrão experimental da média que decorre de um procedimento de cálculo da média ou de uma análise de regressão apropriada. ^[32]

Incerteza do Tipo B – Determinada por outros meios que não os da análise estatística de séries de observações, normalmente associada a erros aleatórios. Sendo assim, estes tipos de incertezas podem ser calculadas por dados de medições prévias, experiência ou conhecimento prévio do comportamento dos instrumentos, dados e especificações de fabricantes e dados provenientes de calibrações ou certificados. ^[33]

Para estimar-se a incerteza geral de um método, é necessário primeiro quantificar todas as fontes de incerteza associadas, e tratá-las de forma independente para obter a respetiva contribuição para a incerteza global. As componentes de incerteza são combinadas na forma de “incertezas padrão” que se comportam e combinam com desvios padrão. ^[34] A combinação de todas as fontes de incerteza é determinada através da Lei de propagação de incertezas:

$$u_y = \sqrt{\left(\frac{dy}{da}\right)^2 \cdot ua^2 + \left(\frac{dy}{db}\right)^2 \cdot ub^2 + \left(\frac{dy}{dc}\right)^2 \cdot uc^2 + \dots} \quad (4.1)$$

Tendo a incerteza padrão combinada, é então calculada a incerteza expandida (U), de modo a produzir intervalos de confiança associados a níveis de confiança elevados:

$$U = k \cdot u_y \quad (4.2)$$

Sendo u_y a incerteza padrão combinada e k o fator de expansão.

Tendo em conta que habitualmente a incerteza combinada resulta da combinação de fontes de incerteza associadas a um número elevado de graus de liberdade, considera-se que um k igual a 2 ou 3 produz intervalos de confiança com um nível de confiança aproximadamente igual a 95 ou 99 %, respetivamente. Quando o pressuposto anterior não é cumprido, k calcula-se com base numa função t-

student para o número de graus de liberdade efetivo da incerteza combinada ou, quando existe uma fonte de incerteza dominante, considera-se o número de graus de liberdade associado a esta fonte.

O n° de graus de liberdade efetivos é calculado da seguinte forma:

$$v_{ef} = \frac{u^4(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i^4(y)}{v_i}} \quad (4.3)$$

Para incertezas do tipo A, $v_i = n^\circ$ de leituras -1, e para incertezas do tipo B, o n° de graus de liberdade para distribuições do tipo normal é igual a 50 para um nível de confiança de 95%, e infinitos para distribuições do tipo retangular e triangular.

Por fim, o fator de expansão k é calculado através da função inversa da distribuição t -student, que retorna o valor t correspondente à probabilidade $P(P\text{-value})$ para os graus de liberdade calculados, num intervalo de confiança de 95%:

$$k = TINV(1 - 0,9545, v_{ef}) \quad (4.4)$$

4.1 – Incerteza associada ao erro de configuração de tamanho (ε)

O erro de configuração de tamanho (ε) é calculado através da seguinte expressão:

$$\varepsilon = \frac{x_c - x_i}{x_i} \quad (2.1)$$

Utilizando a lei de propagação de incertezas, a incerteza associada a ε é calculada da seguinte forma:

$$u_c^2(\varepsilon) = \left(\frac{d\varepsilon}{dx_c}\right)^2 \cdot u^2(x_c) + \left(\frac{d\varepsilon}{dx_i}\right)^2 \cdot u^2(x_i) \quad (4.5)$$

Simplificado, a incerteza padrão $u_c^2(\varepsilon)$, é calculada por:

$$u_c^2(\varepsilon) = \left(\frac{1}{x_i}\right)^2 \cdot u^2(x_c) + \left(-\frac{x_c}{x_i^2}\right)^2 \cdot u^2(x_i) \quad (4.5)$$

Sendo:

$$u^2(x_i) = u^2(y_i) + u^2(y_p) \quad (4.6)$$

Sendo $u^2(y_i)$, a incerteza padrão associada à configuração da tensão y_i associada ao valor nominal do canal do tamanho, e $u^2(y_p)$ corresponde à incerteza padrão associada à determinação da mediana da distribuição da altura do tamanho dos pulsos elétricos obtida para a resposta do OPC a ser calibrado.

Cálculo de $u(x_c)$

Este parâmetro corresponde à incerteza padrão associada ao diâmetro das partículas usadas para este ensaio, e é obtido através do certificado de calibração das mesmas.

Cálculo de $u(y_i)$

Consiste na combinação da incerteza padrão da escala do voltímetro ou de um osciloscópio $u_t(y)$ obtida através do certificado de calibração do mesmo, e no desvio experimental da média associada à determinação do valor de y_i para n_t de medições:

$$u(y_i) = \sqrt{u_t^2(y_i) + \left(\frac{s_t}{\sqrt{n_t}}\right)^2} \quad (4.7)$$

Cálculo de $u(y_p)$

Consiste na incerteza da escala da tensão calculada pelo equipamento usado com analisador de altura de pulso, sendo obtido por exemplo a partir das especificações do analisador de pulsos elétricos $u_v(y)$, e da incerteza associada ao desvio padrão experimental da média na determinação de y_v para n_v de medições:

$$u(y_p) = \sqrt{u_v^2(y_p) + \left(\frac{s_v}{\sqrt{n_v}}\right)^2} \quad (4.8)$$

4.2 – Incerteza associada à Eficiência de contagem (η)

Completando a **Equação 2.2**, a eficiência de contagem η é calculada através da seguinte expressão:

$$\eta = \frac{\eta_0 \cdot \bar{r}}{\alpha} \quad (4.9)$$

Sendo η_0 corresponde a eficiência de contagem do contador de partículas padrão, \bar{r} corresponde à média do rácio calculado pela **equação 2.2** para n medições, e α corresponde ao fator que representa o rácio na falha de homogeneidade da concentração de partículas ao serem separadas pelo TSI 3708 Flow splitter, como indicado na **Figura 4.1**.

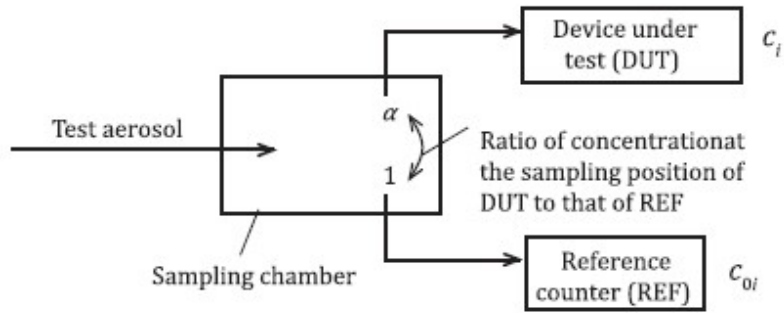


Figura 0.1 Exemplo de uma configuração experimental para avaliar o valor de α

Sendo assim, a incerteza combinada associada à eficiência da contagem segundo a ISO 21501-4 é calculada da seguinte forma:

$$\frac{u_c^2(\eta)}{\eta^2} = \frac{u^2(\alpha)}{\alpha^2} + \frac{u^2(\eta_0)}{\eta_0^2} + \frac{u^2(\bar{r})}{\bar{r}^2} \quad (4.10)$$

Cálculo de $u(\bar{r})$

A incerteza associada à média das eficiências de contagem medidas n vezes durante a calibração de um OPC é calculada através do desvio padrão experimental da média:

$$u(\bar{r}) = \frac{s_r}{\sqrt{n}} \quad (4.11)$$

Sendo s_r o desvio padrão dos resultados obtidos durante a calibração, e n o nº de medições efetuadas.

Cálculo de $u(\eta_0)$

Este parâmetro corresponde à incerteza padrão do certificado de calibração do CPC padrão.

Cálculo de $u(\alpha)$

O valor de α pode ser especificado pelo fabricante, conhecido em literatura ou calculado experimentalmente, estando dentro de um intervalo do tipo $[1-\Delta, 1+\Delta]$. A respetiva incerteza é do tipo B e é calculada através da seguinte expressão, para uma distribuição retangular:

$$u(\alpha) = \frac{\Delta}{\sqrt{3}} \quad (4.12)$$

Sendo valor de α desconhecido, o mesmo foi considerado igual a 1 ^[22], sendo que para o cálculo de Δ , foram realizadas quatro comparações entre as contagens lidas pelo CPC padrão para a mesma amostra, para as quatro saídas do TSI 3708 Flow Splitter. Por fim, calcularam-se os respectivos coeficientes de variação e foi considerado o mais elevado como o valor de Δ .

4.3 – Incerteza associada ao erro do caudal de amostragem (ε_q)

O erro no caudal de amostragem é calculado por comparação entre o valor obtido por um caudalímetro de referência, com o valor especificado pelo fabricante do OPC.

O erro relativo do caudal de amostragem é calculado da seguinte forma:

$$\varepsilon_q = q_m - q_s \quad (2.3)$$

A incerteza associada a ε_q é calculada da seguinte forma:

$$u_c^2(\varepsilon_q) = u_{rep}^2 + u_{q_m}^2 + u_{q_s}^2 \quad (4.13)$$

Cálculo de $u(rep)$

A incerteza associada à média dos caudais medidos n vezes durante a verificação do caudal de amostragem do OPC é calculada através do desvio padrão experimental da média:

$$u(rep) = \frac{s_r}{\sqrt{n}} \quad (4.11)$$

Sendo s_r o desvio padrão dos resultados obtidos durante a calibração, e n o nº de medições efetuadas.

Cálculo de $u(q_s)$

A incerteza associada ao caudal especificado pelo fabricante é do tipo B, e é calculada da seguinte forma considerando uma distribuição retangular:

$$u_{q_s}^2 = \left(\frac{r/2}{\sqrt{3}} \right)^2 \quad (4.14)$$

Sendo r a resolução do caudal especificado pelo fabricante do OPC.

Cálculo de $u(q_m)$

A incerteza associada ao caudalímetro padrão é do tipo B, e é calculada assumindo uma distribuição retangular, tendo em conta o critério de aceitação na calibração do mesmo onde o erro relativo do mesmo não pode ser superior a 2%.

$$u_{q_m}^2 = \left(\frac{\bar{x} * 0,02}{\sqrt{3}} \right)^2 \quad (4.15)$$

Sendo \bar{x} a média dos valores medidos pelo caudalímetro de referência.

5 – Resultados

Para implementar o método de calibração de contadores de partículas óticos, foi feita uma análise prévia aos manuais dos respetivos equipamentos e uma pesquisa bibliográfica inicial de modo a desenvolver um procedimento de análise otimizado, e a avaliar a respetiva implementação.

Visto que a montagem utilizada apenas permite no máximo a geração de aerossóis contendo partículas com tamanhos homogêneos de $2\mu\text{m}$, e tendo em conta que muito dos equipamentos presentes no mercado são utilizados em conformidade com a ISO 14644-1, foram validados neste trabalho os processos de geração de partículas para os tamanhos 0,1; 0,3; 0,5 e $1\mu\text{m}$.

Sendo assim, optou-se por validar o processo de geração para os diferentes tamanhos de partículas consoante a variação de gotas adicionadas ao atomizador, e avaliar a respetiva variação das partículas contadas pelo contador padrão, visto que tanto a concentração das partículas de cada gota adicionada, como as partículas que se perdem ao longo do sistema, não é mensurável.

Para tal, foram efetuadas diversas medições para os diferentes tamanhos de partículas, que permitiram a obtenção dos vários parâmetros necessários, referidos na parte introdutória deste trabalho, para validação deste método. Com base na determinação desses parâmetros foi possível estabelecer critérios de aceitação para o futuro trabalho de rotina deste método.

Os parâmetros avaliados durante a validação deste método foram:

- Curva de Calibração
- Gama de trabalho
- Linearidade
- Limiares analíticos
- Sensibilidade
- Limite de repetibilidade
- Exatidão

De modo avaliar a exatidão do método, procedeu-se à calibração teste de acordo com o procedimento criado de um OPC do ISQ recentemente calibrado pelo laboratório acreditado AEROLAB, e avaliaram-se os respetivos resultados obtidos pelos dois laboratórios.

Por fim, foi ainda desenvolvida uma matriz interna, onde foram introduzidos e avaliados os valores obtidos para o cálculo da eficiência, erro no caudal de amostragem e falsa contagem. A partir desta matriz, foi possível determinar as incertezas associadas aos valores obtidos e gerar o respetivo certificado de calibração.

5.1 – Validação

5.1.1 - Curva de calibração

Para o cálculo da função de calibração, foram feitas análises independentes em duplicado para as concentrações de 4,6 e 8 gotas, e em dez réplicas para as concentrações 2 e 10 gotas adicionadas ao atomizador.

A curvas de calibração obtidas para os diferentes tamanhos testados neste método são apresentados nas **Figuras 5.1, 5.2, 5.3 e 5.4**.

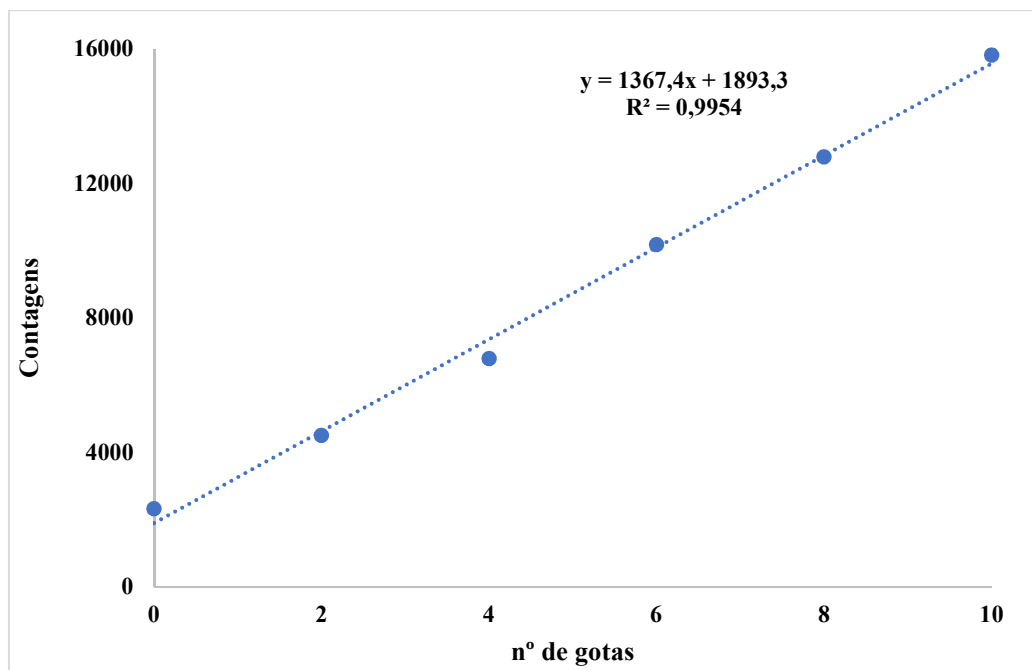


Figura 5.1 Curva de calibração para o tamanho 0,1μm

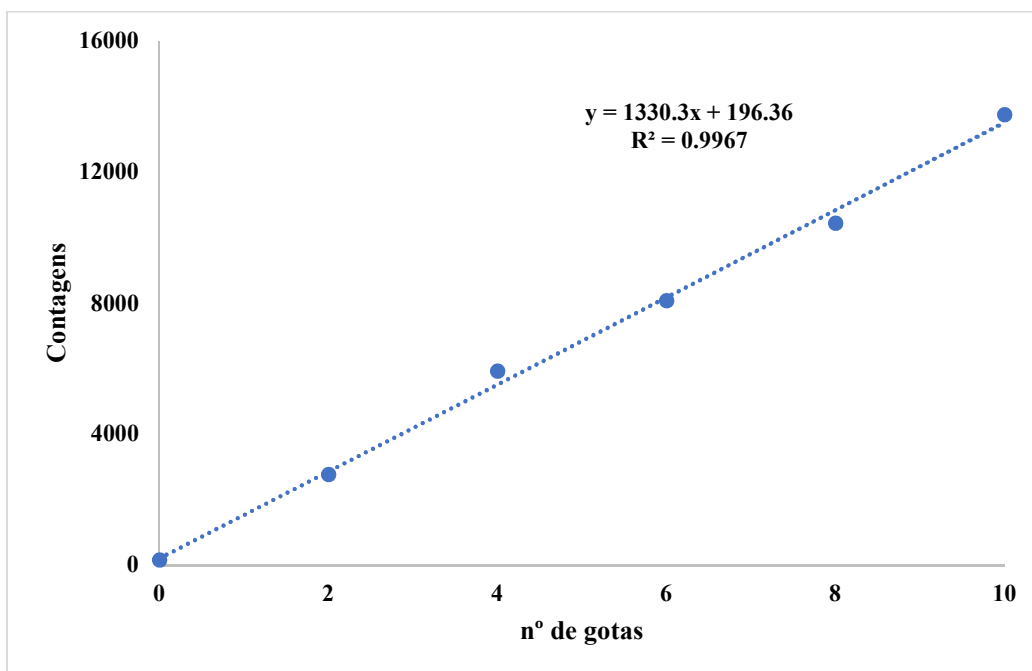


Figura 5.2 Função de calibração para o tamanho 0,3μm

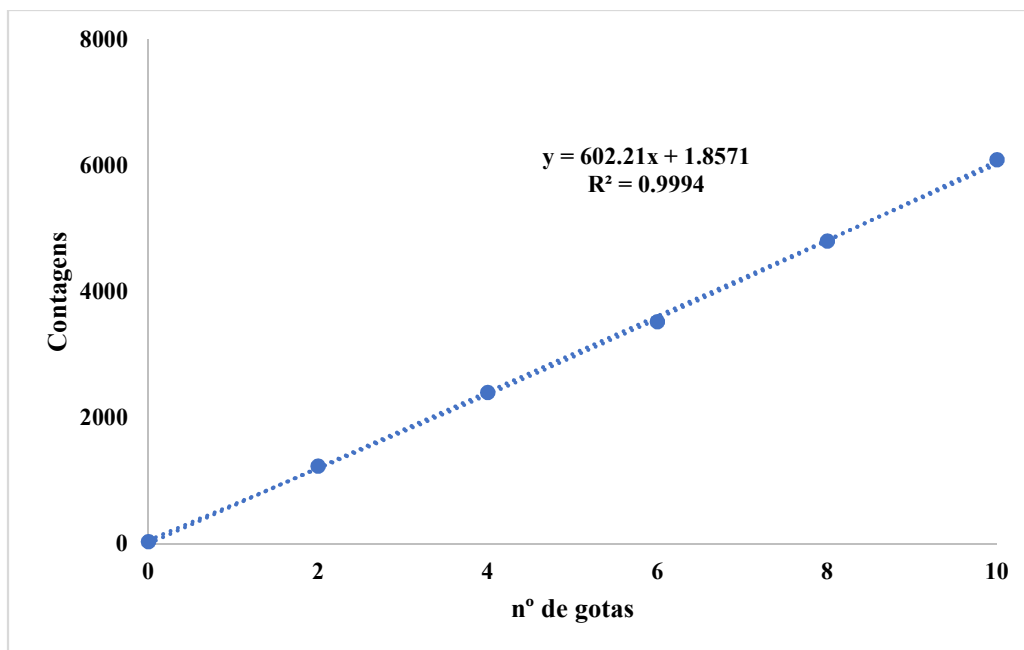


Figura 5.3 Curva de calibração para o tamanho 0,5µm

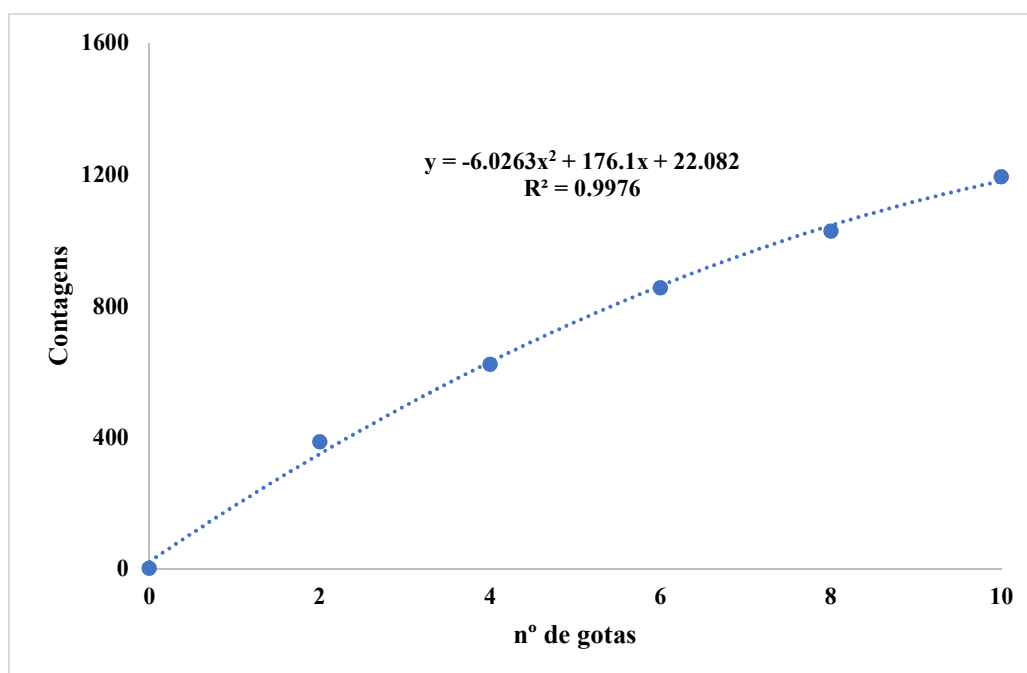


Figura 5.4 Curva de calibração para o tamanho 1µm

5.1.2 - Gama de trabalho

De seguida avaliou-se se a gama de trabalho estava bem ajustada através do teste de homogeneidade de variâncias, de modo a verificar se existiam diferenças significativas nas variâncias dos limites da gama de trabalho, sendo a primeira e a última concentração analisadas em 10 réplicas independentes (Tabela 5.1).

Tabela 5.1 Valores e variâncias obtidas para as 10 réplicas independentes do primeiro e último padrão

0,1 μm											
Replicas	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	S^2
2 gotas	4659	4449	4389	4768	4250	4271	4688	4604	4499	4440	30744,5
10 gotas	15695	15847	15616	15748	16006	16293	16116	15732	15594	15468	65677,4

0,3 μm											
Réplicas	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	S^2
2 gotas	3017	2796	2987	2733	2866	2497	2552	2804	2542	2842	33258,5
10 gotas	13644	13334	13758	13838	14222	14055	13665	13502	13555	13884	70270,5

0,5 μm											
Réplicas	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	S^2
2 gotas	1063	1056	1357	1208	1326	1341	1254	1212	1111	1375	14711,1
10 gotas	5919	5833	6251	6212	6104	6199	6082	6168	5897	6281	25315,4

1 μm											
Réplicas	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	S^2
2 gotas	432	454	401	380	376	347	330	361	391	402	1404,9
10 gotas	1249	1213	1252	1167	1179	1177	1209	1108	1179	1201	1764,9

De seguida, foi calculado o valor **PG** com base nas **equações 3.3 e 3.4**, sendo depois comparado com o valor tabelado da distribuição de F de Snedecor/Fischer, para 9 graus de liberdade (**Tabela 5.2**). Caso $PG \leq F$, conclui-se que a gama de trabalho está bem ajustada.

Tabela 5.2 Valores obtidos para a verificação da gama de trabalho

Tamanhos (μm)	PG	F	Gama de Trabalho
0,102	2,14	3,18	Bem ajustada
0,303	2,11	3,18	Bem ajustada
0,508	1,72	3,18	Bem ajustada
1,030	1,26	3,18	Bem ajustada

5.1.3 - Linearidade

Para o estudo da linearidade, calculou-se a função linear e a função não linear para um conjunto de pares ordenados, bem como os respetivos desvios padrão residuais ($S_{y/x}$ e S_{y2}), a diferença de variâncias (DS^2) através da **equação 3.5** e o valor teste PG através da **equação 3.6**. Na **Tabela 5.3**, são apresentados os parâmetros referidos anteriormente, e caso $PG \leq F$, conclui-se que a função de calibração é linear.

Tabela 5.3 Valores obtidos para o estudo da linearidade

Tamanho (μm)	$s_{y/x}$	s_{y^2}	DS^2	PG	F	Linear
0,102	387,29	280,59	363768,36	4,62	9,28	Sim
0,303	319,37	368,19	1291,46	0,01	9,28	Sim
0,508	62,49	43,81	9862,66	5,14	9,28	Sim
1,030	77,48	27,82	21693,21	28,04	9,28	Não

Por fim, foram determinados os desvios padrões do declive (s_b) e ordenada na origem (s_a), desvio padrão do método (s_m) e o coeficiente de variação do método (CV_m) para os tamanhos em que se verificou a linearidade da curva de calibração (**Tabela 5.4**).

Tabela 5.4 Parâmetros obtidos para a curva de calibração obtida para cada tamanho

Tamanho (μm)	s_b	s_a	s_m	CV_m
0,102	98,69	597,59	0,28	4,72%
0,303	81,38	492,80	0,24	4,00%
0,508	15,92	96,43	0,10	1,73%

Assim sendo, como curva de calibração para os tamanhos 0,1; 0,3 e 0,5 μm temos respetivamente:

$$y = (1367,4 \pm 98,7)x + (1893,3 \pm 597,593)$$

$$y = (1330,3 \pm 81,38)x + (196,36 \pm 492,80)$$

$$y = (602,21 \pm 15,92)x + (1,86 \pm 96,43)$$

5.1.4 - Verificação da curva de calibração para o tamanho 1 μm ^[35]

Sensibilidade (E)

Como a sensibilidade de um método corresponde á derivada de primeira ordem da curva de calibração, a sensibilidade do método é igual a **176,1-12,053x**.

A sensibilidade no ponto médio da gama de trabalho é um parâmetro necessário para calcular outros parâmetros relativos a este modelo de calibração, sendo este ponto calculado através da seguinte equação:

$$E = b + 2\bar{x} \quad (5.1)$$

O valor obtido para E foi de **103,78**.

Verificação da curva de calibração

A função de calibração não deve ter um máximo ou mínimo dentro da gama de trabalho para que a mesma seja válida para descrever o método. Os máximos e os mínimos podem ser determinados com base na sensibilidade. Se a sensibilidade for igual a zero em qualquer ponto x da gama de trabalho, pode-se concluir que a função não é inequivocamente definida e, portanto, a função de segunda ordem calculada não deve ser utilizada.

Teste do mínimo e máximo

Utilizando a equação $y = 2bx + a$ da sensibilidade, determinou-se o seguinte valor de x^* através da seguinte equação:

$$x^* = -\frac{a}{2b} \text{ para } y=0 \quad (5.5)$$

Caso $x_2 < x^* < x_{10}$, a função não é válida para descrever o método.

Caso $x^* < x_2$ ou $x^* > x_{10}$ e não $x_2 < x^* < x_{10}$, a função é válida para descrever o método.

Obteve-se um valor de x^* igual a **14,611**, sendo um valor acima de qualquer valor de x da gama de trabalho, concluindo-se assim que a função de calibração é adequada para descrever o método.

Desvio padrão residual (s_{y2})

O desvio padrão residual do método foi calculado a partir da seguinte equação:

$$s_{y2} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - 3}} \quad (5.2)$$

O valor obtido para s_{y2} foi igual a **27,82**.

Desvio padrão do método

O desvio padrão do método foi obtido através da divisão entre o desvio padrão residual e a sensibilidade do método para \bar{x} :

$$s_m = \frac{s_{y2}}{E} \quad (5.3)$$

O valor obtido para s_m foi de **0,268**.

Coeficiente de variação do método:

O coeficiente de variação do método é dado por:

$$\%CV = \frac{s_m}{\bar{x}} \times 100 \quad (5.4)$$

O valor obtido para CV foi de **4,47%**.

5.1.5 - Limiares analíticos

Para os tamanhos onde o método envolveu a utilização de uma curva de calibração linear, os limiares analíticos LD e LQ foram calculados a partir das **equações 3.8 e 3.10**, e para o tamanho onde o método envolveu a utilização de uma curva de calibração não linear, os mesmos foram calculados a partir das **equações 3.7 e 3.9**, respetivamente.

Os valores obtidos para os limiares analíticos são apresentados na **Tabela 5.5**.

Tabela 5.5 Valores de LD e LQ obtidos

Tamanhos (μm)	LD	LQ
0,102	0,94	2,83
0,303	0,79	2,40
0,508	0,34	1,04
1,030	0,13	3,64

5.1.6 - Sensibilidade

Caso a curva de calibração definida por um modelo linear, a sensibilidade será constante ao longo de toda a gama de trabalho e igual ao declive da função de calibração. Sendo assim, a sensibilidade para os tamanhos 0,1; 0,3 e 0,5 μm é de **1367,4; 1330,3 e 602,21** respetivamente. Para o tamanho 1 μm , a sensibilidade obtida foi de **176,1-12,053x**.

5.1.7 - Repetibilidade

Para o estudo da repetibilidade do método, foi calculado o desvio padrão da repetibilidade (s_r) a partir da **equação 3.13**, o limite de repetibilidade (r) para um nível de confiança de 95% a partir da **equação 3.14** e o coeficiente de variação da repetibilidade ($\%CV_r$) a partir da **equação 3.15** (**Tabela 5.6**).

Tabela 5.6 Valores obtidos no estudo da repetibilidade

Tamanhos (μm)	S_r	r	$\%CV_r$
0,102	204,41	572,36	2,04
0,303	221,79	621,00	2,71
0,508	132,63	371,37	3,67
1,030	41,36	115,80	5,06

5.2 - Exatidão

Para avaliar a exatidão do método, realizou-se uma calibração teste de um OPC do ISQ recentemente calibrado pelo laboratório acreditado AEROLAB, onde o tamanho mínimo detetável pelo mesmo é o tamanho 0,3µm

Visto que o ISQ apenas pretende tornar-se numa entidade acreditada para o cálculo da eficiência da contagem para este tipo de equipamentos, apenas foi avaliada a exatidão na determinação deste mesmo parâmetro.

Por fim, calculou-se o Erro relativo (Er) e o Erro normalizado (En) para os diferentes tamanhos testados.

$$Er = \frac{(\eta_{lab} - \eta_{AEROLAB})}{\eta_{AEROLAB}} \times 100 \quad (5.6)$$

Sendo η_{lab} o valor obtido pelo laboratório, $\eta_{AEROLAB}$ o valor obtido no certificado de calibração do laboratório AEROLAB.

Como critério de aceitação para o erro relativo foi usado o critério de aceitação interno utilizado pelo ISQ de $Er < 10\%$.

$$En = \frac{(\eta_{lab} - \eta_{AEROLAB})}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{AEROLAB}^2}} \quad (5.7)$$

Sendo η_{lab} o valor obtido pelo laboratório, $\eta_{AEROLAB}$ o valor obtido no certificado de calibração, U_{lab} o valor da incerteza expandida calculada pelo laboratório e $U_{AEROLAB}$ o valor da incerteza expandida do certificado de calibração do laboratório AEROLAB.

Caso $En < 1$, os valores estão razoáveis e a qualidade do fator de expansão está controlada. Caso $En > 1$, os resultados deverão ser investigados.

Os valores obtidos para a calibração do equipamento em teste estão apresentados na **Tabela 5.7**.

Tabela 5.7 Valores obtidos na calibração teste do OPC pelo método do laboratório

Tamanhos (µm)	n CPC (pp/m ³)	n OPC (pp/m ³)	η (%)	U (%)	k
0,303	620359	296407	47,1	6,5	2,65
0,508	337725	323975	97,2	9,4	2,06
1,030	66467	62945	85,7	11	2,21

Os valores obtidos pelo o laboratório acreditado AEROLAB para o equipamento em teste estão apresentados na **Tabela 5.8**.

Tabela 5.8 Valores obtidos pelo laboratório acreditado AEROLAB

Tamanhos (μm)	n CPC (pp/m ³)	n OPC (pp/m ³)	η (%)	U (%)	k
0,3	1271324	576384	45,3	10	2,00
0,5	1095587	1002191	91,5	10	2,00
1,0	1822137	1642485	90,1	9,0	2,00

Os valores obtidos para os Erros relativos e Erros normalizados para os tamanhos 0,3; 0,5 e 1 μm são apresentados na **Tabela 5.9**.

Tabela 5.9 Valores para os Erros relativos e normalizados obtidos

Tamanhos (μm)	Er	En
0,303	3,97	0,15
0,508	6,23	0,42
1,030	4,88	0,29

Como todos os valores obtidos para o erro normalizado são menores que 1, conclui-se o as incertezas e respetivos fatores de expansão, estão bem estimados.

5.3 – Cálculo de Incertezas

5.3.1 – Eficiência da Contagem (η)

Para estimar a incerteza final associada à eficiência da contagem, é preciso primeiro estimar e calcular todas as fontes de incerteza associados a cada um dos parâmetros necessários para efetuar o cálculo da eficiência da contagem de acordo com a **equação 4.9**.

Cálculo de $u(\eta_0)$

Tabela 5.10 Eficiências de contagem de acordo com a calibração efetuada pela AEROLAB, para o contador padrão CPC

Tamanhos (μm)	η (%)	U (%)	k
0,3	98,6	8,0	2,00
0,5	101,3	8,0	2,00
1	90,6	8,0	2,00

Este parâmetro é igual à incerteza padrão do certificado de calibração do padrão CPC, sendo para todos os tamanhos, calculado da seguinte forma:

$$u = \frac{U}{k} = \frac{8,0}{2,00} = 4,0 \% \quad (4.2)$$

Cálculo de $u(\bar{r})$

A incerteza associada ao quociente das médias das eficiências entre o OPC calibrado neste trabalho e o padrão CPC para três medições independentes, é determinada através do desvio padrão experimental da média, de acordo com a **equação 4.11**, obtendo-se os apresentados na **Tabela 5.11**.

Tabela 5.11 Valores obtidos no cálculo de \bar{r}

Tamanhos (μm)	\bar{r} (%)	$s\bar{r}$ (%)	$u^2(\bar{r})$ (%)
0,303	47,80	2,34	1,83
0,508	95,96	3,10	3,20
1,030	94,57	4,99	8,30

Cálculo de $u(\alpha)$

Este parâmetro é calculado de acordo com a **equação 4.12**.

Para o valor de Δ , foram realizadas quatro comparações entre as contagens lidas pelo CPC padrão para a mesma amostra, para as quatro saídas do TSI 3708 Flow Splitter. Por fim, o mesmo foi estimado por excesso, tendo obtido um valor de Δ igual a 0,03 (3%).

Sendo assim, o valor de $u(\alpha)$ é calculado da seguinte forma:

$$u(\alpha) = \frac{3}{\sqrt{3}} = 1,73 \% \quad (4.12)$$

Cálculo de $u_c(\eta)$

Sendo assim, a incerteza combinada final associada à eficiência da contagem é calculada da seguinte forma para cada um dos tamanhos.

$$u_{0,303}(\eta) = \sqrt{47,1^2 \cdot \left(\frac{1,73^2}{100^2} + \frac{4,0^2}{98,6^2} + \frac{1,83}{47,8^2} \right)} = 2,47 \% \quad (4.10)$$

$$u_{0,508}(\eta) = \sqrt{97,2^2 \cdot \left(\frac{1,73^2}{100^2} + \frac{4,0^2}{101,3^2} + \frac{3,20}{95,96^2} \right)} = 4,57 \% \quad (4.10)$$

$$u_{1,03}(\eta) = \sqrt{85,6^2 \cdot \left(\frac{1,73^2}{100^2} + \frac{4,0^2}{90,6^2} + \frac{8,30}{94,57^2} \right)} = 4,83 \% \quad (4.10)$$

Cálculo de $U(\eta)$

Para calcular a incerteza expandida do método, foi inicialmente determinado o fator de expansão k , através do cálculo do número de graus de liberdade efetivos, sendo por fim feita a inversa da t -student de acordo com a **equação 4.4**, para o número de graus de liberdade efetivos calculados, para um intervalo de confiança de 95%.

O n° de graus de liberdade efetivos para cada um dos tamanhos foi calculado da seguinte forma:

$$v_{ef\ 0,303} = \frac{2,47^4}{\frac{1,73^4}{50} + \frac{4^4}{50} + \frac{1,83^2}{(3-1)}} = 5,34 \quad (4.3)$$

$$v_{ef\ 0,508} = \frac{4,57^4}{\frac{1,73^4}{50} + \frac{4^4}{50} + \frac{3,20^2}{(3-1)}} = 41,86 \quad (4.3)$$

$$v_{ef\ 1,030} = \frac{4,83^4}{\frac{1,73^4}{50} + \frac{4^4}{50} + \frac{8,30^2}{(3-1)}} = 13,69 \quad (4.3)$$

Tendo o número de graus de liberdade efetivos calculados, procedeu-se ao cálculo do fator de expansão k de acordo com a **equação 4.4**, e às respetivas incertezas expandidas U , como apresentado na **Tabela 5.12**.

Tabela 5.12 Valores obtidos para os coeficientes de expansão e respetivas incertezas expandidas

Tamanhos (µm)	η (%)	k	U (%)
0,303	47,1	2,65	6,6
0,508	97,2	2,06	9,4
1,030	85,7	2,21	11

5.3.2 – Erro associado ao caudal de amostragem (ϵ_q)

Para estimar a incerteza final associada ao erro associado ao caudal de amostragem, é preciso primeiro estimar e calcular todas as fontes de incerteza associadas a cada um dos parâmetros necessários para determinar o mesmo. Os valores obtidos durante a calibração do OPC para este parâmetro estão apresentados na **Tabela 5.13**.

Tabela 5.13 Valores obtidos na determinação do erro associado ao caudal de amostragem

Valor especificado (l/min)	Valor de referência (l/min)	Erro(l/min)	Erro relativo (%)	U (l/min)	k
28,31	27,64	- 0,672	2,37	0,66	2,06

Cálculo de $u(rep)$

Este parâmetro foi calculado através do desvio padrão experimental da média, tendo-se obtido os valores da **Tabela 5.14**.

Tabela 5.14 Valores experimentais do caudal de amostragem do OPC

n	1	2	3	4	5	\bar{x}	s_r
Valores (l / min)	27,68	27,61	27,61	27,68	27,61	27,64	0,04

$$u^2(rep) = \frac{(0,0376)^2}{5} = 2,828 \times 10^{-4} \text{ l/min} \quad (4.11)$$

Cálculo de $u(q_m)$

A incerteza associada ao caudal especificado pelo fabricante foi calculada da seguinte forma:

$$u_{q_m}^2 = \left(\frac{0,01/2}{\sqrt{3}} \right)^2 = 8,33 \times 10^{-6} \text{ l/min} \quad (4.14)$$

Cálculo de $u(q_s)$

A incerteza associada ao caudalímetro padrão foi calculada da seguinte forma:

$$u_{q_s}^2 = \left(\frac{27,64 * 0,02}{\sqrt{3}} \right)^2 = 0,102 \text{ l/min} \quad (4.15)$$

Calculo de $u_c(\varepsilon_q)$

A incerteza padrão combinada foi calculada da seguinte forma:

$$u_c(\varepsilon_q) = \sqrt{2,828 \times 10^{-4} + 8,33 \times 10^{-6} + 0,102} = 0,3196 \text{ l/min} \quad (4.1)$$

Calculo de $U(\varepsilon_q)$

Para calcular a incerteza expandida, foi inicialmente determinado o fator de expansão k , através do cálculo do número de graus de liberdade efetivos, sendo por fim feita a inversa da t -student de acordo com a **equação 4.4**, para o número de graus de liberdade efetivos calculados, para um intervalo de confiança de 95%.

O nº de graus de liberdade efetivos para cada um dos tamanhos foi calculado da seguinte forma:

$$v_{ef \varepsilon_q} = \frac{0,3196^4}{\frac{0,102^2}{50} + \frac{(8,33 \times 10^{-6})^2}{50} + \frac{(2,828 \times 10^{-4})^2}{(5 - 1)}} = 50,282 \quad (4.3)$$

Tendo-se obtido um valor de k igual a 2,06 a partir da **equação 4.4**.

Por fim, a incerteza expandida U , foi calculada pela multiplicação entre a incerteza padrão e o fator de expansão calculados:

$$U = 0,3196 \times 2,06 = 0,66 \text{ l/min} \quad (4.2)$$

6 – Precauções ambientais, segurança e custos do trabalho

6.1 – Preocupações ambientais

No decorrer deste trabalho, foram utilizadas como padrões partículas de poliestireno submicrométricas. As mesmas são consideradas microplásticos sendo poluentes para o meio ambiente. Sendo assim, todos os resíduos contendo as mesmas, nomeadamente a água utilizada para gerar o aerossol não pode ser despejada na rede pública de esgotos. Optou-se então por armazenar a água residual num jerrican específico, sendo o mesmo posteriormente enviado para uma entidade competente de eliminação de resíduos.

Em relação às partículas geradas, tentou-se operar em sistema fechado sempre que se podia, de modo a reduzir ao máximo a libertação das mesmas para a atmosfera. Nas saídas não utilizadas durante os vários testes e calibrações do TSI 3708 Flow splitter, foram usados filtros HEPA para evitar a libertação das mesmas. Em relação as partículas lidas e libertadas pelo CPC através da bomba de vácuo do mesmo, não se pôde fazer nada, no entanto, o ISQ está a equacionar a criação de uma estrutura com extração própria, de modo a garantir pelo menos a não inalação das mesmas por parte do operador.

6.2 – Segurança

Para implementar o método de calibração de contadores de partículas óticos, foi feita uma análise prévia e minuciosa aos manuais dos respetivos equipamentos, pois o mau manuseamento dos mesmos, pode resultar em acidentes graves, tanto a nível físico como de saúde.

O método utilizado para gerar o aerossol contendo às partículas de referência, está concebido para funcionar sobre pressão num sistema fechado. Antes de iniciar a utilização processo, é crucial verificar se não existe nenhum bloqueio nos equipamentos, tubos e válvulas de alívio de pressão do processo, especialmente no atomizador, visto que o reservatório deste acima dos limites de pressão especificados, pode explodir, pondo em risco o operador.

Em relação ao equipamento TSI 3088 Aerosol Neutralizer utilizado para ionizar o aerossol, durante o normal funcionamento normal do equipamento o operador não estará exposto a radiações ionizantes. No entanto, poderá estar se alterar de qualquer forma as componentes do equipamento, especialmente se desligar a fonte de raios-X da coluna do equipamento ou desmontar o equipamento. A fonte de radiação contém uma janela composta por berílio. Em condições normais de operação, esta janela não está acessível. No entanto, caso esta janela seja danificada, o equipamento deve ser desligado imediatamente e deve ser contactado o fornecedor TSI para a reparação adequada do equipamento. Os fragmentos ou pós constituídos por berílio são prejudiciais para o corpo humano, sendo necessárias atenções extremas para evitar a respetiva inalação dos mesmos.

Em relação ao equipamento TSI 3080 Electrostatic Classifier, o mesmo utiliza várias fontes de alta voltagem, sendo que é crucial certificar que o equipamento está desligado da fonte de alimentação, antes de remover qualquer tipo de tampas, proteção ou processo de manutenção.

Em relação ao equipamento TSI 3772 CPC, o mesmo usa n-butanol como fluído de trabalho. Sendo esta uma substância inflamável e tóxica quando inalada, convém ter em conta a ficha de segurança MSDS da mesma. Portanto, este deve ser utilizado numa área bem ventilada. O butanol apresenta um cheiro característico, e em caso de náusea, dor de cabeça, etc. deve-se abandonar a área e regressar quando esta estiver bem ventilada. Este equipamento não deve ser utilizado com gases perigosos como o oxigénio e o hidrogénio, pois estes põem em risco a integridade do operador e do equipamento. Este equipamento utiliza radiação laser, sendo que durante o normal funcionamento do equipamento o

operador não estará exposto à mesma. No entanto, é necessário tomar as devidas precauções para que o operador não seja exposto a radiação intensa, focada e visível, que pode causar cegueira, como não remover quaisquer partes do CPC a não que esteja sugerido no manual de instruções do equipamento e não remover caixas ou tampas enquanto o equipamento estiver ligado.

De acordo com a ficha MSDS das partículas geradas, as mesmas foram manuseadas de forma segura como vem sugerido através do uso de óculos protetores, luvas de nitrilo antiaderentes e roupa protetora, sendo ainda usada uma máscara protetora equipada com filtros HEPA e químicos (n-butanol) apropriados, de modo a purificar o ar respirado, como proteção adicional.

6.3 – Custos do trabalho

No planeamento de um projeto, é fundamental ter noção dos custos associados ao trabalho. Sendo assim, foi feita uma estimativa do preço dos reagentes, do material, do tempo de ocupação dos aparelhos, bem como do custo total (**Tabela 5.15**). Estes valores não contabilizam o custo do operador nem os custos associados à manutenção do laboratório.

Tabela 5.15 Custos do trabalho

Reagentes	Quantidade	Preço/€	Custo/€
n-Butanol	50 ml	78,23 (2,5l)	1,57
PS NIST 1,0µm	1	160,16	160,16
PS NIST 0,5µm	1	138,16	138,16
PS NIST 0,3µm	1	138,16	138,16
PS NIST 0,1µm	1	138,16	138,16
Material	Unidades utilizadas	Preço/€	Custo/€
Fita Teflon	1	0,45	0,45
Regulador de Pressão	1	13,95	13,95
Válvula antiretorno	1	3,54	3,54
Casquilho Cilindrico 1/8	1	0,70	0,70
TE F 1/8 INOX 316	1	0,95	0,95
Casquilho 1/8 INOX 316	1	1,20	1,20
Rápido DTO.M6/4 1/8 INOX	2	20,00	40,00
Calibrações	Entidade	Preço/€	Custos/€
Calibração CPC	AEROLAB	900	900
	Entidade	Preço/€	Custos/€
ISO 21501-4	IPQ	105,02	105,02
ISO 8644-2	IPQ	51,62	51,62
Custo total (c/IVA 23%)			1693,64

7 – Conclusões e Considerações finais

Este trabalho tinha como objetivo implementar, otimizar e validar um método de geração de misturas de partículas de referência para calibrar contadores de partículas óticos, de modo a permitir que no futuro, o ISQ se torne numa entidade acreditada em Portugal para este tipo de calibrações.

Durante o processo de montagem e otimização da montagem final do método, verificou-se que apenas podiam ser utilizados materiais constituídos por aço inox, teflon e tubos de carbono de baixa condutividade elétrica, de modo a minimizar a perda de partículas devido a cargas electroestáticas. Também foi verificado que o percurso percorrido pelas partículas deveria ser o mais curto possível e sem a presença de qualquer válvula ou componente que faça com que haja alguma obstrução ou queda de pressão no sistema, como foi o caso dos caudalímetros e válvulas que se utilizaram numa fase inicial do trabalho.

Visto que o método utilizado apenas permite a geração de aerossóis contendo partículas com tamanhos homogêneos no máximo de $2\mu\text{m}$, foram validados neste trabalho os processos de geração de partículas para os tamanhos 0,1; 0,3; 0,5 e $1\mu\text{m}$, visto que muitos dos equipamentos presentes no mercado estão em conformidade com a ISO 14644-1. Sendo assim, optou-se por validar o processo de geração para cada tamanho consoante a variação de gotas adicionadas ao atomizador, e avaliar a respetiva variação das partículas contadas pelo contador padrão CPC, visto que tanto a concentração das partículas de cada gota adicionada, como as partículas que se perdem ao longo do sistema, não é mensurável.

Para a validação do método apresentado neste trabalho, seguiu-se o “Guia Relacre n. °13 – Validação de métodos internos de ensaio em análise química” para modelos lineares e a ISO 8466-2 para modelos não lineares.

Inicialmente, começou-se por definir a gama de trabalho de 2,4,6,8 e 10 gotas adicionadas ao atomizador para cada um dos tamanhos, tendo-se verificado que a mesma estava bem ajustada para todos os tamanhos, uma vez que o resultado do teste de homogeneidade de variâncias assim o indicou.

No estudo da linearidade, verificou-se através do teste das diferenças de variâncias que a função de calibração era linear para os tamanhos 0,1; 0,3 e $0,5\mu\text{m}$, e não linear para o tamanho $1\mu\text{m}$. Para o tamanho $1\mu\text{m}$, procedeu-se à verificação da curva de calibração através do teste do mínimo e máximo, tendo-se verificado que a mesma era adequada para descrever o método. Foram ainda calculados os respetivos limites de confiança para os parâmetros das curvas de calibração obtidas e os coeficientes de variação do método para cada tamanho, tendo-se verificado coeficientes de variação de 4,72; 4,00; 1,73 e 4,46% para os tamanhos 0,1; 0,3; 0,5 e $1\mu\text{m}$ respetivamente.

No estudo dos limiares analíticos, verificou-se que para todos os tamanhos, o limite de deteção era inferior à menor concentração adicionada ao atomizador de partículas, o que permitiu concluir que com 2 gotas, é possível detetar a presença das partículas padrão no aerossol gerado. Em relação ao limite de quantificação, verificou-se que para a gama de trabalho estabelecida, apenas é possível quantificar a presença das partículas padrão com exatidão e precisão, a partir das 4 gotas adicionadas ao atomizador, à exceção do tamanho $0,5\mu\text{m}$, sendo possível a quantificação das mesmas a partir das 2 gotas.

Em relação ao estudo da repetibilidade, foram calculados os limites de repetibilidade para cada tamanho, de modo a despistar resultados aberrantes durante as operações de rotina, sendo que a diferença absoluta entre resultados obtidos, não deve ser superior ao limite de repetibilidade calculado, para um intervalo de confiança de 95%. Relativamente aos coeficientes de variação de repetibilidade calculados, obtiveram-se valores de 2,04; 2,71; 3,67 e 5,06% para os tamanhos 0,1; 0,3; 0,5 e $1\mu\text{m}$ respetivamente, o que permite concluir que o método é preciso em condições de repetibilidade.

Para futuras calibrações de OPCs no ISQ, foi desenvolvida uma matriz interna, onde serão introduzidos e avaliados os valores obtidos para o cálculo da eficiência de contagem, erro no caudal de amostragem e falsa contagem. A partir desta matriz, é possível determinar as incertezas associadas aos valores obtidos e gerar certificados, o que permitiu também avaliar a exatidão do método.

A exatidão do método foi avaliada através de uma calibração teste de um OPC do ISQ recentemente calibrado pelo laboratório acreditado AEROLAB, com um tamanho mínimo detetável de $0,3\mu\text{m}$, onde foi calculado o Erro relativo e normalizado para cada um dos tamanhos testados. Sendo assim, para o Erro relativo foram obtidos valores dentro do critério de aceitação definido pelo ISQ ($Er < 10\%$), e para o Erro normalizado (En) foram obtidos valores inferiores a 1, indicado assim a qualidade da incerteza expandida e do fator de expansão calculados.

Relativamente às incertezas calculadas, as mesmas foram determinadas com base no “GUM - Guia para a Expressão da Incerteza de Medição” e na ISO 21501-4, onde foram estimadas todas as fontes de incerteza e as respectivas componentes quadráticas para cada parâmetro, de modo a calcular a incerteza combinada padrão e os respectivos graus de liberdade efetivos, que por fim, permitiram o cálculo do fator expansão e da respetiva incerteza expandida.

Por fim, conclui-se que o objetivo do trabalho foi atingido, pois a implementação e validação do método foi bem-sucedida, sendo que já foi submetido o pedido de acreditação para o mesmo ao IPAC pelo ISQ-LABMETRO.

8 – Bibliografia

- [1] Artigo 4, Decreto-Lei n.º 71/2012 de 21 de março;
- [2] J.P.P.O.C.Martins, *Implementação de um Padrão Primário para Medição de Caudais de Gás até 12l/min*, Tese de Mestrado em Engenharia Mecânica, Faculdade de Ciências e Tecnologia, **2017**;
- [3] C. I. P. Coelho, *Controlo de Qualidade e Gestão Ambiental aplicados a uma Indústria Energética – PEGOP*, Coimbra, **2010**;
- [4] Regulamento Geral de Acreditação (DRC001), IPAC, **2017**;
- [5] ISO 17205:2017, *Requisitos gerais de competência para laboratórios de ensaio e calibração*;
- [6] G. Matioli, W.A.Sommer, S. R. Valentini, *Validação de Métodos Analíticos*, Arq Mudi, 11(2), 26-31, **2007**;
- [7] *Guia para a aplicação da NP EN ISO/IEC 17025*, IPAC, **2012**;
- [8] *The Fitness for Purpose of Analytical Methods: A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*, Eurachem, **2014**;
- [9] *Validation of Analytical Procedures: text and methodology, International Conference on Harmonization*, **2005**;
- [10] T. Harrison, B.Latimer, *New Regulations Concerning Airborne Particle Counters (ISO21501 and ISO14644)*, Hach Company, **2010**;
- [11] T. Harrison, B.Latimer, *Achieving particle counting accuracy*, CleanRooms, 36-39, **2008**;
- [12] C.H. Chien, A. Theodore, C.Y Wu, Y.M. Hsu, B. Birky, *Upon correlating diameters measured by optical particle counters and aerodynamic particle sizers*, Journal of Aerosol Science 101, 77-85, **2016**;
- [13] <http://www.cas.manchester.ac.uk/restools/instruments/aerosol/cpc/>, consultado em 28/3/2019;
- [14] T. Reinisch, S. Radl, A. Bergmann, M. Schriefl, M. Kraft, *Effect of model details on the predicted saturation profiles in condensation particle counters*, Advanced Powder Technology 30, 1625-1633, **2019**;
- [15] Series 3080 Electrostatic Classifiers Operation and Service Manual, P/N 1933792, Revision N, **2013**;
- [16] ISO 14644-1:2015, *Cleanrooms and associated controlled environments – Part1: Classification of air cleanliness by particle concentration*;
- [17] A.Koched, *OPC Validation bench*, ISQ Lisbon, **2015**;
- [18] Model 3076 Constant Output Atomizer Instruction Manual, P/N 1933076, Revision Q, **2014**;
- [19] Model 3062 Diffusion Dryer Instruction Manual, P/N 1933062, Revision K, **2014** ;
- [20] Model 3088 Advanced Aerosol Neutralizer Operation and Service Manual, P/N 6006729, Revision A, **2013**;
- [21] Model 3772/3771 Condensation Particle Counter Operation and Service Manual, P/N 1980529, Revision E, **2011**;
- [22] ISO 21501-4:2018, *Determination of particle size distribution – Single particle light interaction methods – Part4: Light scattering airborne particle counter for clean spaces*;

- [23] M. Ribani, C.B.G. Bottoli, C.H. Collins, I.C.F. Jardim, L.F.C. Melo, *Validação em métodos cromatográficos e electroforéticos*, Quim. Nova, Vol 27, nº5, **2004**;
- [24] Guia do relacre 13, *Validação de métodos internos de ensaio em análise química*, Relacre, **2000**;
- [25] DOQ- CGCRE-008, *Orientação sobre a validação de métodos de ensaio*, INMETRO, **2007**;
- [26] ISO 8466-1:1990, *Water quality -- Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics -- Part 1: Statistical evaluation of the linear calibration function*;
- [27] F. Leite, *Validação em Análise Química*, Campinas: Átomo, **1996**;
- [28] *Guia para a aplicação da NP EN ISO/IEC 17025 (OGC 001)*, IPAC, **2010**;
- [29] *Guia para a acreditação de laboratórios químicos (OGC 002)*, IPAC, **2018**;
- [30] Guia Relacre 3, *Validação de resultados em laboratórios químicos*, Relacre, **1996**;
- [31] JCGM 100:2008, *Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement*, BIMP;
- [32] Guia Relacre 25, *Estimativa da incerteza de medição em ensaios de materiais de construção*, Relacre, **2013**;
- [33] Eurachem/Citac Guide CG 4, *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*, Eurachem/Citac, **2012**;
- [34] *Avaliação da incerteza de medição em calibração*, IPAC, **2015**;
- [35] ISO 8466-2:2001, *Water quality — Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics — Part 2: Calibration strategy for non-linear second-order calibration functions*.

9 – Anexos

Anexo A – Características das partículas de poliestireno padrão

PSL Spheres and polystyrene latex beads from 20nm to 1µm, NIST Traceable Size Accuracy

PSL Spheres are excellent for use with any application that requires a NIST traceable size standard with a very narrow peak standard deviation. These PSL Size Standards are highly uniform polystyrene spheres calibrated within nanometers with NIST traceable methodology. One nanometer is 0.001 Åm or 10 Angstroms. SiO₂ Process particles in the 5nm and 10nm size range are ideal for the calibration of electron and atomic force microscopes. Polystyrene latex beads are used to produce PSL Wafer Standards to calibrate KLA-Tencor SP1, KLA-Tencor SP2, KLA-Tencor SP3, as well as Hitachi wafer inspection systems, SSIS. PSL Spheres are also used to create aerosol size standards for calibration of size response of laser particle counters and condensation particle counters. Size calibration of wafer inspection systems, also referred to as SSIS or Surface Scanning Inspection Systems is a major requirement in the semiconductor industry. polystyrene latex beads and PSL spheres are also used in laser light scattering studies and colloidal systems research. The 20 nm to 900 nm range of spheres is convenient to support clinical studies for checking the sizes of bacteria, viruses, ribosome and sub-cellular components.

PSL Spheres	20nm to 900 nm
Particle Composition	Polystyrene Latex, PSL Spheres
Particle Density	1.05 g/cm ³
Index of Refraction	1.59 @ 589nm (25°C)
Bottle Size	15 mL
Expiration Date	≤ 24 months
Additives	Contains trace amounts of surfactant
Suggested Storage Temp.	2-8°C
Bottle Size and Volume	15ml (A) Bottle

PSL Spheres, 20nm to 900nm, Polystyrene Latex Spheres: 60nm, 100nm and 269nm are NIST Traceable, Calibration Sizes				
Product Part #	Nominal Diameter	Certified Mean Peak	Std. Dev & CV	Solids Content
AP3020A	20 nm	20 nm ± 2 nm	Not determined	1%
AP3030A	30 nm	30 nm ± 1 nm	Not determined	1%
AP3040A	40 nm	40 nm ± 1 nm	Not determined	1%
AP3050A	50 nm	46 nm ± 2 nm	7.3 nm (15.8%)	1%
AP3060A	60 nm	60 nm ± 4 nm	10.9 nm (19.1%)	1%
AP3070A	70 nm	70 nm ± 3 nm	7.3 nm (10.4%)	1%
AP3080A	80 nm	81 nm ± 3 nm	5.8 nm (7.2%)	1%
AP3090A	90 nm	92 nm ± 3 nm	7.0 nm (7.6%)	1%
AP3100A	100 nm	100 nm ± 3 nm	5.2 nm (5.1%)	1%
AP3125A	125 nm	125 nm ± 3 nm	4.5 nm (3.6%)	1%
AP3150A	150 nm	147 nm ± 3 nm	4.3 nm (2.9%)	1%
AP3200A	200 nm	203 nm ± 5 nm	4.7 nm (2.3%)	1%
AP3220A	220 nm	216 nm ± 4 nm	5.0 nm (2.3%)	1%
AP3240A	240 nm	240 nm ± 5 nm	3.7 nm (1.5%)	1%
AP3269A	270 nm	269 nm ± 5 nm	4.2 nm (1.6%)	1%
AP3300A	300 nm	303 nm ± 6 nm	5.3 nm (1.8%)	1%
AP3350A	350 nm	350 nm ± 6 nm	5.3 nm (1.5%)	1%
AP3400A	400 nm	400 nm ± 9 nm	7.3 nm (1.8%)	1%
AP3450A	450 nm	453 nm ± 9 nm	7.9 nm (1.7%)	1%
AP3495A	500 nm	496 nm ± 8 nm	8.6 nm (1.7%)	1%
AP3500A	500 nm	498 nm ± 9 nm	7.9 nm (1.6%)	1%
APCD3560A	560 nm	565 nm ± 9 nm	10.0 nm (1.8%)	1%
AP3600A	600 nm	600 nm ± 9 nm	10.0 nm (1.6%)	1%
AP3700A	700 nm	707 nm ± 9 nm	8.3 nm (1.2%)	1%
AP3800A	800 nm	799 nm ± 9 nm	4.8 nm (0.6%)	1%
AP3900A	900 nm	903 nm ± 12 nm	4.1 nm (0.5%)	1%

Anexo B – Certificados de calibração

Neste anexo encontram-se os certificados de calibração do CPC padrão e do OPC do ISQ pelo laboratório AEROLAB e pelo método criado.

Certificado de calibração do CPC padrão pelo laboratório AEROLAB



CALIBRATION CERTIFICATE

N° E 2018 11 04

ISSUED TO : ISQ
Av. Prof. Dr. Cavaco Silva, n°33, Taguspark-Oeiras
2740-120 PORTO SALVO

CALIBRATED INSTRUMENT

Designation : Particle counter	Serial N° : 3772143501
Manufacturer : TSI	
Type : 3772	Identification N° :

This certificate includes 3 pages.

Date of issue : 19/03/2019

SUBSTITUTE LABORATORY MANAGER

Olivier BROUSTE

P.C. 

THE REPRODUCTION OF THIS CERTIFICATE IS ONLY AUTHORISED IN THE FORM OF A COMPLETE PHOTOGRAPHIC FAX.

*This calibration certificate guarantees the linking of the calibration results to the International System of Units (SI) solely for calibrations covered by the accreditation and identified by the * symbol.*

1 - OPERATING PROCEDURE

1 - 1 Counting efficiency up to 1 μm *

The calibration in number is carried out by comparison with a CNC (Condensation Nuclei Counter) with calibrated, monodisperse latex microbeads whose mean diameter is certified by DUKE SCIENTIFIC, with reference to the NIST methods.

Working measurement standard : CNC TSI 3010 N° 2081

1 - 2 Counting efficiency at 5 μm *

The calibration in number is carried out by comparison with a OPC (Optical Particle Counter) with calibrated, monodisperse latex microbeads whose mean diameter is certified by DUKE SCIENTIFIC, with reference to the NIST methods.

Working measurement standard : Remote 5014P SN°111210009

1 - 3 Reference aerosol *

The calibration was carried out using the following batches of latex beads :

Size (μm)	0,296	0,508	1,030
batches N°	44638	174276	190331

The uncertainty with regard to the diameter of the generated particles is $\pm 10\%$ of the

For diameters corresponding to the granulometric discrimination threshold, the particle population is considered to be equally divided between the lower and upper channels.

For the diameter corresponding to the initial threshold of the counter, the number of particles used for the calculation of efficiency (N_i) is the total number of particles recorded by the counter.

For diameters larger than at least 1.5 times the initial threshold of the counter, N_i is equal to the aggregate number of particles corresponding to the channel just below the diameter of the particles generated.

For the CPC calibration, N_i is the total number of particles counted by the counter.

1 - 4 False count rate

According to ISO 21501-4, the false count rate should be insignificant in comparison to actually expected minimum counting rate. The false count rate must be null during a specific period.

The particle counter is set to take either a cubic meter, or at least 35 minutes.

The probability of appearance of false counts is assumed to be defined by the Poisson distribution with 95 % confidence limits.

2 - CALIBRATION UNCERTAINTIES

The expanded uncertainties mentioned correspond to twice the compound-type uncertainty.

3 - MANUFACTURER'S SPECIFICATIONS

Measuring channels (μm)
10 nm to 3 μm

Flow rate : 1 l/min
Light source : Diode laser

4 - FLOW RATE VERIFICATION

The sampling flow rate is calibrated by comparison to a volumetric counter or a mass flowmeter calibrated by a COFRAC-accredited laboratory.

Mean flow rate calibration conditions

$P_0 =$ 101400 Pa (Atmospheric pressure)
 $\theta =$ 21,5 °C (Aerosol temperature)
 $H_r =$ 34,6 % Hr (Aerosol hygrometry)

Nominal flow rate q_n (l/min)	Reference mass density (kg/m ³)	Measured flow rate q_{mes} (l/min)	Expanded uncertainty for measured flow rate (l/min)	Measurement error $q_{mes} - q_n$ (l/min)	Relative error (%)
1,00	1,199	1,03	0,01	0,03	3,3%

Working measurement stan Compteur garde hydraulique AME 472

5 - FALSE COUNT RATE

Nominal flow rate in l/min	Sampling time in min	Total volume sampled in m ³	Particles counted	Calculated concentration in part/m ³	Statistical false count rate in part/m ³
1	35	0,0	0	0	≤ 3

6 - COUNTING EFFICIENCY *

N_i : Value shown by the counter

N_{ref} : Reference value shown by the working standard

N_i / N_{ref} : Counting efficiency

Calibration conditions

$P_0 =$ 101400 Pa (Atmospheric pressure)
 $\theta =$ 22 °C (Aerosol temperature)
 $H_r =$ 7,3 % Hr (Aerosol hygrometry)

Calibrated on 18/03/2019 by R. JAMET

Channels	N_{ref} (particules/m ³)	N_i (particules/m ³)	N_i / N_{ref} (%)	Uncertainty (%)
0,3	2 734 114	2 696 667	98,6%	8,0%
0,5	2 734 866	2 770 000	101,3%	8,0%
1	2 909 332	2 636 667	90,6%	8,0%

Certificado de calibração do OPC do ISQ calibrado pelo laboratório AEROLAB



4, rue Arago - ZA des Meuniers
91520 EGLY
Tél : 01 60 83 88 51 - Fax : 01 60 83 95 60
Mail : aerolab@aerolab.fr



ACCREDITATION N°2-1810
scope available on www.cofrac.fr

CALIBRATION CERTIFICATE

N° E 2019 04 02

ISSUED TO : ISQ
Av. Prof. Dr. Cavaco Silva, n°33, Taguspark-Oeiras
2740-120 PORTO SALVO - Portugal

CALIBRATED INSTRUMENT

Designation : Particle counter	Serial N° : 1803105005
Manufacturer : LIGHTHOUSE	
Type : APEX P3	Identification N° : QCP04

This certificate includes 3 pages and 2 appendices.

Date of issue : 29/04/2019

LABORATORY MANAGER

Bernard THAVEAU

THE REPRODUCTION OF THIS CERTIFICATE IS ONLY AUTHORISED IN THE FORM OF A COMPLETE PHOTOGRAPHIC FAX.

*This calibration certificate guarantees the linking of the calibration results to the International System of Units (SI) solely for calibrations covered by the accreditation and identified by the * symbol.*

1 - OPERATING PROCEDURE

1 - 1 Counting efficiency up to 1 μm *

The calibration in number is carried out by comparison with a CNC (Condensation Nuclei Counter) with calibrated, monodisperse latex microbeads whose mean diameter is certified by DUKE SCIENTIFIC, with reference to the NIST methods.

Working measurement standard : CNC TSI 3010 N° 2081

1 - 2 Counting efficiency at 5 μm *

The calibration in number is carried out by comparison with a OPC (Optical Particle Counter) with calibrated, monodisperse latex microbeads whose mean diameter is certified by DUKE SCIENTIFIC, with reference to the NIST methods.

Working measurement standard : Remote 5014P SN°111210009

1 - 3 Reference aerosol *

The calibration was carried out using the following batches of latex beads :

Size (μm)	0,296	0,508	1,030	4,900
batches N°	44638	174276	190331	194774

The uncertainty with regard to the diameter of the generated particles is $\pm 10\%$ of the

For diameters corresponding to the granulometric discrimination threshold, the particle population is considered to be equally divided between the lower and upper channels.

For the diameter corresponding to the initial threshold of the counter, the number of particles used for the calculation of efficiency (N_i) is the total number of particles recorded by the counter.

For diameters larger than at least 1,5 times the initial threshold of the counter, N_i is equal to the aggregate number of particles corresponding to the channel just below the diameter of the particles generated.

For the CPC calibration, N_i is the total number of particles counted by the counter.

1 - 4 False count rate

According to ISO 21501-4, the false count rate should be insignificant in comparison to actually expected minimum counting rate. The false count rate must be null during a specific period.

The particle counter is set to take either a cubic meter, or at least 35 minutes.

The probability of appearance of false counts is assumed to be defined by the Poisson distribution with 95 % confidence limits.

2 - CALIBRATION UNCERTAINTIES

The expanded uncertainties mentioned correspond to twice the compound-type uncertainty.

3 - MANUFACTURER'S SPECIFICATIONS

Measuring channels (μm)							
0,3	0,5	1	5	N. A.	N. A.	N. A.	N. A.

Flow rate : 28,3 l/min
Light source : Diode laser

4 - FLOW RATE VERIFICATION

The sampling flow rate is calibrated by comparison to a volumetric counter or a mass flowmeter calibrated by a COFRAC-accredited laboratory.

Mean flow rate calibration conditions

$P_o =$ 99650 Pa (Atmospheric pressure)
 $\theta =$ 22,3 °C (Aerosol temperature)
 $H_r =$ 34,3 % Hr (Aerosol hygrometry)

Nominal flow rate q_n (l/min)	Reference mass density (kg/m ³)	Measured flow rate q_{mes} (l/min)	Expanded uncertainty for measured flow rate (l/min)	Measurement error $q_{mes} - q_n$ (l/min)	Relative error (%)
28,30	1,174	27,98	0,44	-0,32	-1,1%

Working measurement stan Compteur Gallus G4 AME 473

5 - FALSE COUNT RATE

Nominal flow rate in l/min	Sampling time in min	Total volume sampled in m ³	Particles counted	Calculated concentration in part/m ³	Statistical false count rate in part/m ³
28,3	35	1,0	0	0	≤ 3

6 - COUNTING EFFICIENCY *

N_i : Value shown by the counter

$N_{ref.}$: Reference value shown by the working standard

$N_i / N_{ref.}$: Counting efficiency

Calibration conditions

$P_o =$ 100650 Pa (Atmospheric pressure)
 $\theta =$ 22,8 °C (Aerosol temperature)
 $H_r =$ 10 % Hr (Aerosol hygrometry)

Calibrated on 26/04/2019 by N. VARANDAS

Channels	$N_{ref.}$ (particules/m ³)	N_i (particules/m ³)	N_i / N_{ref} (%)	Uncertainty (%)
0,3	1 271 324	576 384	45,3%	10,0%
0,5	1 095 587	1 002 191	91,5%	10,0%
1	1 822 137	1 642 485	90,1%	9,0%
5	959 852	1 054 107	109,8%	10,0%

Appendix n°1

CONCLUSION

For information :

According to the ISO 21501-4 standard, the efficiency at the counting threshold must be 50% +/- 20% and 100% +/- 10% at diameters of above or equal to 1.5 times the threshold counting diameter.

Test	Target value	Manufacturer limits	Results
False count rate	NA	≤ 7 particules/m ³	≤ 3

Test	Target value	ISO 21501-4 limits	Results
Flow rate in l/min	28,30	± 5 %	27,98
Efficiency at 0,3 μm	50%	± 20 %	45,3%
Efficiency at 0,5 μm	100%	± 10 %	91,5%
Efficiency at 1 μm	100%	± 10 %	90,1%
Efficiency at 5 μm	100%	± 10 %	109,8%

Certificado de calibração do OPC do ISQ pelo laboratório dos analisadores

Instalações de Oeiras

Certificado de Calibração

Data de emissão: 2019-09-16

Certificado nº: CQUI126/19

Página 1 de 2

Equipamento	Contador de Partículas Óptico			
	Marca:	Lighthouse	Fonte luminosa:	Diodo Laser
	Modelo:	Apex P3	Caudal	28,3 l/min
	Nº ident.:	QCP04	Resolução	0,01 ppm3
	Nº série:	1903105005	(do dispositivo atixador)	
Cliente	ISO - QCPHARMA QUALIFICATION AV. PROF. DR. CAVACO SILVA 33 2740-120 PORTO SALVO			
Data de Calibração	2019-07-12			
Condições Ambientais	Temperatura:	21,7 °C	Humidade relativa:	56,5 %hr
	Pressão Atmosférica:	1001,3 mbar		
Procedimento	PO.M-DM/GÁS-034 Rev. Nº 00			
Rastreabilidade	Padrão de Geração e Detecção Padrão Nº ID LA029, rastreado à Aerolab. Termohigrobarmetro com nº identificação LA 014, rastreado ao Labmetro. Padrão nº 3K-300, com o Lote nº205625, rastreado à Duke Standards Padrão nº 3K-500, com o Lote nº205491, rastreado à Duke Standards Padrão nº 3K1000, com o Lote nº204635, rastreado à Duke Standards			
Estado do equipamento	Não foram identificados aspectos relevantes que afectassem os resultados.			
Resultados	Encontram-se apresentados na(s) folhas em anexo. *A Incerteza expandida apresentada, está expressa pela Incerteza-padrão multiplicada pelo factor de expansão calculado, o qual para uma distribuição normal corresponde a uma probabilidade de, aproximadamente, 95,45%. A incerteza foi calculada de acordo com o documento EA-4/02.*			

Continuação do Certificado

Certificado nº: CQU1126/19

Página 2 de 2

Calibração do caudal de amostragem

Valor de Medição (L/min)	Valor de Referência (L/min)	Erro de Medição (L/min)	Erro Relativo (%)	Incerteza Expandida (L/min)	Fator de Expansão
28,31	27,64	0,67	2,37%	0,66	2,06

Taxa de Falsa Contagem

Este teste consiste em determinar as contagens efectuadas para um volume de ar isento de partículas de 1m³ amostrado, ou pelo menos 35 minutos de amostragem.

Caudal (l/min)	Tempo (min)	Volume total de amostragem (m ³)	Partículas contadas	taxa de contagem falsa estatística
28,3	35	0,9905	3	7,8

Eficiência da contagem (η)

Dimensão das partículas (μ m)	Valor de referência (pp/m ³)	Valor de medição (pp/m ³)	η (%)	Incerteza Expandida (%)	Fator de expansão (k)
0,303	10499	21967	47,1%	6,5%	2,65
0,508	11470	11958	97,2%	9,4%	2,06
1,03	2229	2356	86%	11%	2,21

Anexo C – Fichas MSDS

Neste anexo encontram-se as fichas MSDS do n-Butanol e das partículas de poliestireno padrão.

Ficha de segurança do 1-Butanol



página: 1/12

Ficha de dados de segurança **Em conformidade com 1907/2006/CE, Artigo 31.º**

data da impressão 14.02.2017

Número da versão 6

Revisão: 14.02.2017

SECÇÃO 1: Identificação da substância/mistura e da sociedade/empresa

1.1 Identificador do produto

Nome comercial: butanol

Código do produto: CH0050

Nº CAS:

71-36-3

Número CE:

200-751-6

Número de índice:

603-004-00-6

Número de registo 01-2119484630-38

1.2 Utilizações identificadas relevantes da substância ou mistura e utilizações desaconselhadas

Não existe mais nenhuma informação relevante disponível.

Sector de Utilização

SU3 Utilizações industriais: Utilização de substâncias estromes ou contidas em preparações em instalações industriais

SU9 Fabrico de produtos químicos finos

SU10 Formulação [mistura] de preparações e/ou embalagem (excluindo ligas)

SU24 Investigação e desenvolvimento científicos

Categoria de produto

PC19 Produtos intermédios

PC20 Produtos tais como reguladores de pH, floculantes, precipitantes, agentes de neutralização

PC21 Produtos químicos de laboratório

PC29 Produtos farmacêuticos

PC39 Produtos cosméticos, produtos de higiene pessoal

PC40 Agentes de extração

Categoria de processo

PROC1 Produção química ou refinaria em processo fechado sem probabilidade de exposição ou processos com condições de confinamento equivalentes.

PROC2 Produção química ou refinaria em processo contínuo e fechado com exposição ocasional controlada ou processos com condições de confinamento equivalentes.

PROC3 Fabrico ou formulação na indústria química em processos descontínuos fechados com exposição ocasional controlada ou processos com condições de confinamento equivalentes

PROC4 Produção química em que há possibilidade de exposição

PROC5 Mistura ou combinação em processos descontínuos

PROC9 Transferência de substâncias ou misturas para pequenos contentores (linha de enchimento destinada a esse fim, incluindo pesagem)

PROC15 Utilização como reagente para uso laboratorial

Categorias de libertação para o ambiente

ERC1 Fabrico da substância

ERC2 Formulação numa mistura

ERC4 Utilização de auxiliares de processamento não reativos em instalações industriais (sem inclusão no interior ou à superfície de artigos)

ERC6a Utilização de substâncias intermédias

Utilização da substância / da preparação Agroquímicos

1.3 Identificação do fornecedor da ficha de dados de segurança

Fabricante/fornecedor:

CARLO ERBA REAGENTS

Chaussée du Vexin

Parc d'Affaires des Portes - BP616

27106 VAL DE REUIL Cedex

Téléphone: +02 32 09 20 00

Télécopie: +02 32 09 20 20

Entidade para obtenção de informações adicionais:

Q.A / Normative

email: MSDS_CER-SDS@cer.dgroup.it

(continuação na página 2)

PT

Ficha de dados de segurança

Em conformidade com 1907/2006/CE, Artigo 31.º

data da impressão 14.02.2017

Número da versão 6

Revisão: 14.02.2017

Nome comercial: butanol

(continuação da página 1)

- 1.4 Número de telefone de emergência:
France (ORFILA 24h/24) - Tel : +33 (0)1 45 42 59 59
Belgium - Tel : 32 070/245 245
EU Tel : 112
Suisse : 145

SECÇÃO 2: Identificação dos perigos

- 2.1 Classificação da substância ou mistura
- Classificação em conformidade com o Regulamento (CE) n.º 1272/2008



GHS02 chama

Flam. Liq. 3 H226 Líquido e vapor inflamáveis.



GHS05 corrosão

Eye Dam. 1 H318 Provoca lesões oculares graves.



GHS07

Acute Tox. 4 H302 Nocivo por ingestão.

Skin Irrit. 2 H315 Provoca irritação cutânea.

STOT SE 3 H335-H336 Pode provocar irritação das vias respiratórias. Pode provocar sonolência ou vertigens.

- 2.2 Elementos do rótulo
- Rotulagem em conformidade com o Regulamento (CE) n.º 1272/2008
- A substância classificou-se e está etiquetado em conformidade com o regulamento CLP.
- Pictogramas de perigo



GHS02



GHS05



GHS07

- Palavra-sinal Perigo
- Advertências de perigo
- H226 Líquido e vapor inflamáveis.
- H302 Nocivo por ingestão.
- H315 Provoca irritação cutânea.
- H318 Provoca lesões oculares graves.
- H335-H336 Pode provocar irritação das vias respiratórias. Pode provocar sonolência ou vertigens.

- Recomendações de prudência
- P210 Manter afastado do calor, superfícies quentes, faíscas, chamas abertas e outras fontes de ignição. Não fumar.
- P241 Utilizar equipamento eléctrico/de ventilação/de iluminação/à prova de explosão.
- P264 Lavar cuidadosamente após manuseamento.

(continuação na página 3)

PT

Ficha de dados de segurança

Em conformidade com 1907/2006/CE, Artigo 31.º

data da impressão 14.02.2017

Número da versão 6

Revisão: 14.02.2017

Nome comercial: butanol

- (continuação da página 2)
- P303+P361+P353 **SE ENTRAR EM CONTACTO COM A PELE (ou o cabelo):** retirar imediatamente toda a roupa contaminada. Enxaguar a pele com água/tomar um duche.
- P304+P340 **EM CASO DE INALAÇÃO:** retirar a pessoa para uma zona ao ar livre e mantê-la numa posição que não dificulte a respiração.
- P305+P351+P338 **SE ENTRAR EM CONTACTO COM OS OLHOS:** enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. Se usar lentes de contacto, retire-as, se tal lhe for possível. Continuar a enxaguar.
- P403+P233 Armazenar em local bem ventilado. Conservar em ambiente fresco.
- 2.3 Outros perigos -
- Resultados da avaliação PBT e mPmB
 - PBT: Não aplicável.
 - mPmB: Não aplicável.

SECÇÃO 3: Composição/informação sobre os componentes

- 3.1 Caracterização química: Substâncias
- Designação CAS n.º
71-36-3 butanol
- Número(s) de identificação
- Número CE: 200-751-6
- Número de índice: 603-004-00-6

SECÇÃO 4: Medidas de primeiros socorros

- 4.1 Descrição das medidas de primeiros socorros
- Indicações gerais:
Os sintomas de envenenamento podem surgir apenas após várias horas, por isso é necessária vigilância médica pelo menos 48 horas após o acidente.
- Em caso de inalação:
Se a vítima estiver inconsciente, posicioná-la e transportá-la com estabilidade, deitada lateralmente.
- Em caso de contacto com a pele: Consultar imediatamente o médico
- Em caso de contacto com os olhos:
Enxaguar os olhos durante alguns minutos sob água corrente, mantendo as pálpebras abertas, e consultar o médico.
- Em caso de ingestão: Consultar imediatamente o médico
- 4.2 Sintomas e efeitos mais importantes, tanto agudos como retardados
Não existe mais nenhuma informação relevante disponível.
- Indicações para o médico: Mostre este cartão a segurança médico.
- 4.3 Indicações sobre cuidados médicos urgentes e tratamentos especiais necessários
Não existe mais nenhuma informação relevante disponível.

SECÇÃO 5: Medidas de combate a incêndios

- Informação Geral:
Como em qualquer incêndio, usar um respirador aprovado pelo MSHA / NIOSH (ou equivalente) e equipamentos de proteção integral.
- 5.1 Meios de extinção
- Meios adequados de extinção: Espuma resistente ao álcool
- Meios de extinção que não devam ser utilizados por razões de segurança: Água em jacto

(continuação na página 4)

Ficha de dados de segurança

Em conformidade com 1907/2006/CE, Artigo 31.º

data da impressão 14.02.2017

Número da versão 6

Revisão: 14.02.2017

Nome comercial: butanol

(continuação da página 3)

- 5.2 Perigos especiais decorrentes da substância ou mistura
Pode originar uma mistura explosiva de gás e ar.
Monóxido de carbono (CO)
Monóxido de carbono e dióxido de carbono
- 5.3 Recomendações para o pessoal de combate a incêndios
Equipamento especial de protecção: Não inspirar os gases de incêndios e de explosão.
- Outras indicações
Refrigerar os recipientes em perigo, por meio de jacto de água.
Operar a partir de uma posição abrigada.

SECCÃO 6: Medidas a tomar em caso de fugas acidentais

- Informação Geral: Usar um equipamento de protecção individual, como indicado na secção 8.
- 6.1 Precauções individuais, equipamento de protecção e procedimentos de emergência
Manter as fontes de ignição afastadas.
Usar equipamento de protecção. Manter as pessoas desprotegidas afastadas.
No caso da presença de vapores/pó/aerossóis, utilizar máscara respiratória.
Prever a existência de ventilação suficiente.
- 6.2 Precauções a nível ambiental:
Em caso de infiltrações nos leitos de água ou na canalização, comunicar aos serviços públicos competentes.
Evitar que penetre no subsolo / na terra.
Evitar que penetre na canalização / águas superficiais / águas subterrâneas.
Em caso de infiltrações no solo, comunicar aos serviços públicos competentes.
- 6.3 Métodos e materiais de confinamento e limpeza:
Recolher com produtos que absorvam líquidos (areia, seixos, absorventes universais, serradura).
Assegurar uma ventilação adequada.
Eliminar residualmente as substâncias contaminadas como um resíduo segundo o Ponto 13.
- 6.4 Remissão para outras secções
Para informações sobre uma manipulação segura, ver o capítulo 7.
Para informações referentes ao equipamento de protecção individual, ver o capítulo 8.
Para informações referentes à eliminação residual, ver o capítulo 13.

SECCÃO 7: Manuseamento e armazenagem

- 7.1 Precauções para um manuseamento seguro
Transferir e manusear o produto só num sistema fechado.
- Precauções para prevenir incêndios e explosões:



Manter afastado de fontes de ignição - não fumar.

Proteger contra descargas electrostáticas.

- 7.2 Condições de armazenagem segura, incluindo eventuais incompatibilidades
Armazenagem:
Requisitos para espaços ou contentores para armazenagem: Armazenar num local fresco.
Avisos para armazenagem conjunta: Não armazenar juntamente com produtos oxidantes.
- Outros avisos sobre as condições de armazenagem: Manter o recipiente hermeticamente fechado.
- 7.3 Utilização(ões) final(is) específica(s) Não existe mais nenhuma informação relevante disponível.

(continuação na página 5)

Ficha de dados de segurança

Em conformidade com 1907/2006/CE, Artigo 31.º

data da impressão 14.02.2017

Número da versão 6

Revisão: 14.02.2017

Nome comercial: butanol

(continuação da página 4)

SECÇÃO 8: Controlo da exposição/Protecção individual

Indicações adicionais para concepção de instalações técnicas: Não existem outras informações, ver ponto 7.

8.1 Parâmetros de controlo

Componentes cujo valor do limite de exposição no local de trabalho deve ser monitorizado:

71-36-3 butanol (50-100%)

VLE (PT) Valor para exposição longa: 20 ppm

Irritação ocular e do TRS

TWA (IT) Valor para exposição longa: 61 mg/m³, 20 ppm

DNEL

por via dérmica DNEL (Consommateurs effets chroniques locaux) 55 (mg/m³)

PNEC

PNEC (eau douce) 0,082 mg/l

PNEC (Sédiment d'eau douce) 0,178 mg/kg

PNEC (eau de mer) 0,0082 mg/l

PNEC (Sédiment marin) 0,0178 mg/l

PNEC (sol) 0,015 mg/kg

Indicações adicionais: Foram utilizadas como base as listas válidas à data da elaboração.

8.2 Controlo da exposição

Equipamento de protecção individual:

Medidas gerais de protecção e higiene:

Manter afastado de alimentos, bebidas e forragens.

Despir imediatamente a roupa contaminada e embebida.

Lavar as mãos antes das pausas e no fim do trabalho.

Protecção respiratória:



Utilizar uma máscara respiratória se a exposição for reduzida ou durante um curto espaço de tempo; se esta for mais prolongada ou mais intensa, utilizar uma máscara respiratória independente do ar ambiente.

Recomenda-se a utilização de protecção respiratória.

Máscara respiratória apenas no caso de formação de aerossóis ou de névoa.

Protecção das mãos:

As luvas devem ser escolhidas para atender as necessidades da directiva comunitária 89/89/CEE e normas (EN 374).



Luvas de protecção

Luvas de borracha

Material das luvas

O material deve ser impermeável e luvas estável face ao produto / substância / formulação.

Escolha do material das luvas, tendo em vista a passagem do tempo, as taxas de permeação e degradação.

A escolha das luvas mais adequadas não depende apenas do material, mas também de outras características qualitativas e varia de fabricante para fabricante.

Tempo de penetração no material das luvas

Deve informar-se sobre a validade exacta das suas luvas junto do fabricante e respeitá-la.

(continuação na página 6)

PT

Ficha de dados de segurança
Em conformidade com 1907/2006/CE, Artigo 31.º

data da impressão 14.02.2017

Número da versão 6

Revisão: 14.02.2017

Nome comercial: butanol

(continuação da página 5)

Protecção dos olhos:



Óculos de protecção totalmente fechados

Protecção da pele:

Escolha um tipo de protecção física, como uma função da concentração de substâncias perigosas no local de trabalho.

SECÇÃO 9: Propriedades físico-químicas

9.1 Informações sobre propriedades físicas e químicas de base

Informações gerais	74,12 g
Aspeto:	
Forma:	Líquido
Cor:	Incolor
Odor:	tipo álcool
Limiar olfactivo:	Não classificado.

valor pH:	7
-----------	---

Mudança do estado:	
Ponto de fusão/ponto de congelação:	-89 °C
Ponto de ebulição inicial e intervalo de ebulição:	116-118 °C
Ponto de inflamação:	35 °C
Inflamabilidade (sólido, gás):	Não aplicável.
Temperatura de ignição:	340 °C
Temperatura de decomposição:	Não classificado.
Temperatura de autoignição:	Não classificado.
Propriedades explosivas:	O produto não é explosivo. Contudo, é possível a formação de misturas explosivas ar/vapor.
Limites de explosão:	
Inferior:	1,5 Vol %
Superior:	9,4 Vol %
Pressão de vapor em 20 °C:	6,7 hPa
Densidade em 20 °C:	0,81 g/cm³
Densidade relativa	Não classificado.
Densidade de vapor	Não classificado.
Taxa de evaporação:	Não classificado.
Solubilidade em / miscibilidade com água em 20 °C:	77 g/l
solventes orgânicos:	Misturável com bastantes solventes orgânicos.

Coefficiente de repartição: n-octanol/água:	Não classificado.
Viscosidade:	
Dinâmico em 20 °C:	2,95 mPas
Cinemático:	Não classificado.
9.2 Outras informações	Não existe mais nenhuma informação relevante disponível.

SECÇÃO 10: Estabilidade e reactividade

10.1 Reactividade See 10.3

(continuação na página 7)

Ficha de dados de segurança

Em conformidade com 1907/2006/CE, Artigo 31.º

data da impressão 14.02.2017

Número da versão 6

Revisão: 14.02.2017

Nome comercial: butanol

(continuação da página 6)

- 10.2 Estabilidade química
- Decomposição térmica / condições a evitar:
Não existe decomposição se usado de acordo com as especificações.
Condições a evitar: Calor, chamas e faíscas.
- 10.3 Possibilidade de reações perigosas Não se conhecem reações perigosas.
- 10.4 Condições a evitar Não existe mais nenhuma informação relevante disponível.
- 10.5 Materiais incompatíveis:
Oxidantes fortes
Bases fortes
- 10.6 Produtos de decomposição perigosos: Monóxido de carbono

SECCÃO 11: Informação toxicológica

- 11.1 Informações sobre os efeitos toxicológicos
- Toxicidade aguda
Noctivo por ingestão.

Valores LD/LC50 relevantes para a classificação:

por via oral	LD50	790 mg/kg (rat)
por via dérmica	LD50	3400 mg/kg (rbt)
por inalação	LC50/4 h	24 mg/L (rat)

- Efeito de irritabilidade primário:
- Corrosão/irritação cutânea
Provoca irritação cutânea.
- Lesões oculares graves/irritação ocular
Provoca lesões oculares graves.
- Sensibilização respiratória ou cutânea
Com base nos dados disponíveis, os critérios de classificação não são preenchidos.
- Outras informações (sobre toxicologia experimental): Não disponíveis ou outras informações pertinentes.
- Efeitos CMR (carcinogenicidade, mutagenicidade e efeitos tóxicos na reprodução)
- Mutagenicidade em células germinativas
Com base nos dados disponíveis, os critérios de classificação não são preenchidos.
- Carcinogenicidade Com base nos dados disponíveis, os critérios de classificação não são preenchidos.
- Toxicidade reprodutiva Com base nos dados disponíveis, os critérios de classificação não são preenchidos.
- Toxicidade para órgãos-alvo específicos (STOT) - exposição única
Pode provocar irritação das vias respiratórias. Pode provocar sonolência ou vertigens.
- Toxicidade para órgãos-alvo específicos (STOT) - exposição repetida
Com base nos dados disponíveis, os critérios de classificação não são preenchidos.
- Perigo de aspiração Com base nos dados disponíveis, os critérios de classificação não são preenchidos.

SECCÃO 12: Informação ecológica

- 12.1 Toxicidade

Toxicidade aquática:

EC50/48h	1983 mg/l (daf)
LC50/96h	1730 mg/l (fth)

- 12.2 Persistência e degradabilidade Não existe mais nenhuma informação relevante disponível.
- Outras indicações: O produto é facilmente biodegradável.
- 12.3 Potencial de bioacumulação Não existe mais nenhuma informação relevante disponível.
- 12.4 Mobilidade no solo Não existe mais nenhuma informação relevante disponível.

(continuação na página 8)

PT

Ficha de dados de segurança
Em conformidade com 1907/2006/CE, Artigo 31.º

data da impressão 14.02.2017

Número da versão 6

Revisão: 14.02.2017

Nome comercial: butanol

(continuação da página 7)

- **Outras indicações ecológicas:**
- **Indicações gerais:**
Classe de perigo para a água 1 (D) (classificação pelas listas): pouco perigoso para a água
Não deixar chegar substâncias concentradas, ou seja quantidades grandes, às águas subterrâneas, aos cursos de água ou à canalização.
- **12.5 Resultados da avaliação PBT e mPmB**
- **PBT:** Não aplicável.
- **mPmB:** Não aplicável.
- **12.6 Outros efeitos adversos** Não existe mais nenhuma informação relevante disponível.

SECÇÃO 13: Considerações relativas à eliminação

- **13.1 Métodos de tratamento de resíduos**
- **Recomendação:**
Não se pode eliminar juntamente com o lixo doméstico. Não permita que chegue à canalização.
Entrar em contacto com os centros de recolha para informações sobre reciclagem.
- **Número de código dos resíduos:**
A União Europeia não estabelecer regras uniformes para a eliminação de resíduos químicos, resíduos que são especiais. Seu tratamento e eliminação está regulamentada a legislação interna de cada país. Assim, em cada caso, deve contactar a autoridade competente ou contato com as empresas legalmente autorizadas para a eliminação de resíduos.
2001/573/CE: Decisão do Conselho, de 23 de Julho de 2001 que altera a lista de resíduos constantes da Decisão 2000/532/CE.
Directiva 91/156/CEE do Conselho de 18 de Março de 1991 que altera a Directiva 75/442/CEE relativa aos resíduos.
- **Embalagens contaminadas:**
Os recipientes e embalagens contaminadas com substâncias ou preparações perigosas devem ser tratados como produtos.
Directiva 94/62/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 20 de dezembro de 1994, relativa a embalagens e resíduos de embalagens.
- **Recomendação:**
Eliminação residual conforme o regulamento dos serviços públicos.
As embalagens não laváveis devem ser eliminadas da mesma forma que o seu conteúdo.
Lavar com solvente a ser enviado para incineração

SECÇÃO 14: Informações relativas ao transporte

- **14.1 Número ONU**
- **ADR, IMDG, IATA** UN1120
- **14.2 Designação oficial de transporte da ONU**
- **ADR** 1120 BUTANÓIS
- **IMDG, IATA** BUTANOLS

- **14.3 Classes de perigo para efeitos de transporte**

- **ADR**



- **Classe** 3 (F1) Líquidos inflamáveis

(continuação na página 9)

Ficha de dados de segurança
Em conformidade com 1907/2006/CE, Artigo 31.º


data da impressão 14.02.2017

Número da versão 6

Revisão: 14.02.2017

Nome comercial: butanol

(continuação da página 8)

· Rótulo	3
· IMDG, IATA	
	
· Class	3 Líquidos inflamáveis
· Label	3
· 14.4 Grupo de embalagem	
· ADR, IMDG, IATA	III
· 14.5 Perigos para o ambiente:	
· Poluente das águas:	Não
· 14.6 Precauções especiais para o utilizador	Atenção: Líquidos inflamáveis
· N° Kemler:	30
· N° EMS:	F-E, S-D
· Stowage Category	B
· 14.7 Transporte a granel em conformidade com o anexo II da Convenção MARPOL e o Código IBC	Não aplicável.
· Transporte/outras informações:	
· ADR	
· Quantidades isentas (EQ):	E1
· Quantidades Limitadas (LQ)	5L
· Quantidades exceptuadas (EQ)	Código: E1 Quantidade líquida máxima por embalagem interior: 30 ml Quantidade líquida máxima por embalagem exterior: 1000 ml
· Categoria de transporte	3
· Código de restrição em túneis	D/E
· IMDG	
· Limited quantities (LQ)	5L
· Excepted quantities (EQ)	Code: E1 Maximum net quantity per inner packaging: 30 ml Maximum net quantity per outer packaging: 1000 ml
· UN "Model Regulation":	UN 1120 BUTANÓIS, 3, III

SECÇÃO 15: Informação sobre regulamentação

- 15.1 Regulamentação/legislação específica para a substância ou mistura em matéria de saúde, segurança e ambiente
- Diretiva 2012/18/UE
- Substâncias perigosas designadas - ANEXO I A substância não está listada.
- Categoria "Seveso" PSc LÍQUIDOS INFLAMÁVEIS
- Quantidades-limiar (em toneladas), para a aplicação de requisitos de nível inferior 5.000 t
- Quantidades-limiar (em toneladas), para a aplicação de requisitos de nível superior 50.000 t
- Regulamento (CE) n.º 1907/2006 ANEXO XVII Condições de limitação: 3, 40

(continuação na página 10)

Ficha de dados de segurança

Em conformidade com 1907/2006/CE, Artigo 31.º

data da impressão 14.02.2017

Número da versão 6

Revisão: 14.02.2017

Nome comercial: butanol

(continuação da página 9)

Disposições nacionais:

Avisos para limitação da exposição no local de trabalho: -

Instruções técnicas (Ar):

Classe	Quota em %
NK	50-100

Classe de perigo para as águas:

Classe de perigo para as águas 1 (classificação pelas listas): pouco perigoso para a água.

15.2 Avaliação da segurança química: Foi realizada uma Avaliação de Segurança Química

SECÇÃO 16: Outras informações

As informações fornecidas baseiam-se no estado actual dos nossos conhecimentos, embora não representem uma garantia das propriedades do produto e não fundamentam uma relação contratual.

Departamento que elaborou a ficha de segurança: Q.A / Normative

Abreviaturas e acrónimos:

RID: Règlement international concernant le transport des marchandises dangereuses par chemin de fer (Regulations Concerning the International Transport of Dangerous Goods by Rail)

ICAO: International Civil Aviation Organisation

ADR: Accord européen sur le transport des marchandises dangereuses par Route (European Agreement concerning the International Carriage of Dangerous Goods by Road)

IMDG: International Maritime Code for Dangerous Goods

IATA: International Air Transport Association

GHS: Globally Harmonised System of Classification and Labelling of Chemicals

EINECS: European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances

CAS: Chemical Abstracts Service (division of the American Chemical Society)

DNEL: Derived No-Effect Level (REACH)

PNEC: Predicted No-Effect Concentration (REACH)

LC50: Lethal concentration, 50 percent

LD50: Lethal dose, 50 percent

PBT: Persistent, Bioaccumulative and Toxic

vPvB: very Persistent and very Bioaccumulative

Flam. Liq. 3: Líquidos inflamáveis - Categoria 3

Acute Tox. 4: Toxicidade aguda - Categoria 4

Skin Irrit. 2: Corrosão/irritação cutânea - Categoria 2

Eye Dam. 1: Lesões oculares graves/irritação ocular - Categoria 1

STOT SE 3: Toxicidade para órgãos-alvo específicos (exposição única) - Categoria 3

Fontes

Directiva 67/548/CEE e suas alterações e ajustamentos

Regulamento 1907/2006 (CE) n.º do Parlamento Europeu e do Conselho, de 18 de dezembro de 2006, chegar.

Globally Harmonized System, GHS

Regulamento (CE) n.º 1272/2008 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 16 de Dezembro de 2008, CLP, alterada.

ADR2015

PI

(continuação na página 11)

Ficha de dados de segurança

Em conformidade com 1907/2006/CE, Artigo 31.º

data da impressão 14.02.2017

Número da versão 6

Revisão: 14.02.2017

Nome comercial: butanol

(continuação da página 10)

Anexo: Cenário de Exposição

- *Título curto do cenário de exposição Agroquímicos*
- *Sector de Utilização*
- SU3 Utilizações industriais: Utilização de substâncias estromes ou contidas em preparações em instalações industriais*
- SU9 Fabrico de produtos químicos finos*
- SU10 Formulação [mistura] de preparações e/ou reembalagem (excluindo ligas)*
- SU24 Investigação e desenvolvimento científicos*
- *Categoria de produto*
- PC19 Produtos intermédios*
- PC20 Produtos tais como reguladores do pH, floculantes, precipitantes, agentes de neutralização*
- PC21 Produtos químicos de laboratório*
- PC29 Produtos farmacêuticos*
- PC39 Produtos cosméticos, produtos de higiene pessoal*
- PC40 Agentes de extracção*
- *Categoria de processo*
- PROC1 Produção química ou refinaria em processo fechado sem probabilidade de exposição ou processos com condições de confinamento equivalentes.*
- PROC2 Produção química ou refinaria em processo contínuo e fechado com exposição ocasional controlada ou processos com condições de confinamento equivalentes.*
- PROC3 Fabrico ou formulação na indústria química em processos descontinuos fechados com exposição ocasional controlada ou processos com condições de confinamento equivalentes*
- PROC4 Produção química em que há possibilidade de exposição*
- PROC5 Mistura ou combinação em processos descontinuos*
- PROC9 Transferência de substâncias ou misturas para pequenos contentores (linha de enchimento destinada a esse fim, incluindo pesagem)*
- PROC15 Utilização como reagente para uso laboratorial*
- *Categoria de eliminação ambiental*
- ERC1 Fabrico da substância*
- ERC2 Formulação numa mistura*
- ERC4 Utilização de auxiliares de processamento não reativos em instalações industriais (sem inclusão no interior ou à superfície de artigos)*
- ERC6a Utilização de substâncias intermédias*
- *Descrição das actividades / processos abrangidos no Cenário de Exposição*
- Ver secção 1 do anexo à Folha de Dados de Segurança.*
- *Condições de utilização De acordo com as instruções de utilização.*
- *Duração e frequência 5 dias úteis/semana.*
- *Parâmetros físicos*
- *Estado físico Líquido*
- *Concentração da substância na mistura Material bruto.*
- *Quantidade utilizada por tempo ou actividade De acordo com as instruções de utilização.*
- *Outras condições operacionais*
- *Outras condições operacionais que afectam a exposição ambiental*
- Não são necessárias medidas especiais.*
- Ver a secção 6 da Folha de Dados de Segurança (medidas de descarga accidental).*
- *Outras condições operacionais que afectam a exposição do trabalhador*
- Evitar contacto com os olhos.*
- Evitar contacto com a pele.*
- *Outras condições operacionais que afectam a exposição do consumidor*
- Manter fora do alcance das crianças.*
- *Outras condições operacionais que afectam a exposição do consumidor durante a utilização do produto*
- Não aplicável.*

(continuação na página 12)

Ficha de dados de segurança
Em conformidade com 1907/2006/CE, Artigo 31.º

data da impressão 14.02.2017

Número da versão 6

Revisão: 14.02.2017

Nome comercial: butanol

(continuação da página 11)

- **Medidas de gestão de risco**
- **Protecção do trabalhador**
- **Medidas de protecção organizacional**
Não são necessárias medidas especiais.
Manter boa higiene industrial.
Para aplicações especiais, recomenda-se a verificação da resistência química das acima mencionadas luvas de protecção do fabricante.
- **Medidas de protecção técnica** *Prever uma aspiração adequada nas máquinas de processamento.*
- **Medidas de protecção pessoais**
Não aspirar gases / vapores / aerossóis.
Evitar o contacto com a pele.
Evitar o contacto com os olhos.
Óculos de protecção totalmente fechados
Utilizar uma máscara respiratória se a exposição for reduzida ou durante um curto espaço de tempo; se esta for mais prolongada ou mais intensa, utilizar uma máscara respiratória independente do ar ambiente.
Recomenda-se a utilização de protecção respiratória.
Máscara respiratória apenas no caso de formação de aerossóis ou de névoa.
As luvas devem ser escolhidas para atender as necessidades da directiva comunitária 89/89/CEE e normas (EN 374).
Luvas de protecção
Luvas de borracha
- **Medidas para protecção do consumidor**
Assegurar etiquetagem adequada.
Manter trancado e fora do alcance de crianças.
- **Medidas de protecção ambiental**
- **Água** *Não são necessárias medidas especiais.*
- **Medidas da descarga**
Eliminação residual conforme o regulamento dos serviços públicos.
Assegurar que o lixo é recolhido e contido.
- **Procedimentos de eliminação**
Não se pode eliminar juntamente com o lixo doméstico. Não permita que chegue à canalização.
- **Tipo de lixo** *Embalagens parcialmente vazias e sujas*
- **Estimativa de exposição**
- **Consumidor** *Não é relevante para este Cenário de Exposição.*
- **Orientação para utilizadores a jusante** *Não existe mais nenhuma informação relevante disponível.*

PT

SAFETY DATA SHEET

Preparation Date 04/02/2018

1. PRODUCT AND COMPANY IDENTIFICATION

1.1 Product identifiers

Product name : Polystyrene-Latex Spheres, aqueous suspension
Product Numbers : 40781 - 40787

1.2 Relevant identified uses of the substance or mixture and uses advised against

Identified uses : Laboratory chemicals, Manufacture of substances

1.3 Details of the supplier of the safety data sheet

Company : Ladd Research
83 Holly Court
Williston, VT 05495
USA

Telephone : +1 802-658-4961
Fax : +1 802-660-8859

1.4 Emergency telephone number

Emergency Phone # : +1-703-741-5500 (Chemtrec)

2. HAZARDS IDENTIFICATION

2.1 Classification of the substance or mixture

Not a hazardous substance or mixture.

2.2 GHS Label elements, including precautionary statements

2.3 Hazards not otherwise classified (HNOC) or not covered by GHS

Sodium Azide may react with lead and copper plumbing to form highly explosive metal azides.

3. COMPOSITION/INFORMATION ON INGREDIENTS

3.2 Mixtures

No components need to be disclosed according to the applicable regulations.

4. FIRST AID MEASURES

4.1 Description of first aid measures

If inhaled

If breathed in, move person into fresh air. If not breathing, give artificial respiration.

In case of skin contact

Wash off with soap and plenty of water.

In case of eye contact

Flush eyes with water as a precaution.

If swallowed

Never give anything by mouth to an unconscious person. Rinse mouth with water.

4.2 Most important symptoms and effects, both acute and delayed

The most important known symptoms and effects are described in the labelling (see section 2.2) and/or in section 11

Page 1 of 6

- 4.3 Indication of any immediate medical attention and special treatment needed**
no data available

5. FIREFIGHTING MEASURES

5.1 Extinguishing media

Suitable extinguishing media

Use water spray, alcohol-resistant foam, dry chemical or carbon dioxide.

5.2 Special hazards arising from the substance or mixture

no data available

5.3 Advice for firefighters

Wear self contained breathing apparatus for fire fighting if necessary.

5.4 Further information

no data available

6. ACCIDENTAL RELEASE MEASURES

6.1 Personal precautions, protective equipment and emergency procedures

Avoid breathing vapours, mist or gas.

For personal protection see section 8.

6.2 Environmental precautions

Do not let product enter drains.

6.3 Methods and materials for containment and cleaning up

Keep in suitable, closed containers for disposal.

6.4 Reference to other sections

For disposal see section 13.

7. HANDLING AND STORAGE

7.1 Precautions for safe handling

For precautions see section 2.2.

7.2 Conditions for safe storage, including any incompatibilities

Keep container tightly closed in a dry and well-ventilated place. Containers which are opened must be carefully resealed and kept upright to prevent leakage.

7.3 Specific end use(s)

Apart from the uses mentioned in section 1.2 no other specific uses are stipulated

8. EXPOSURE CONTROLS/PERSONAL PROTECTION

8.1 Control parameters

Components with workplace control parameters

Contains no substances with occupational exposure limit values.

8.2 Exposure controls

Appropriate engineering controls

General industrial hygiene practice.

Personal protective equipment

Eye/face protection

Use equipment for eye protection tested and approved under appropriate government standards such as NIOSH (US) or EN 166(EU).

Skin protection

Handle with gloves. Gloves must be inspected prior to use. Use proper glove removal technique (without touching glove's outer surface) to avoid skin contact with this product. Dispose of contaminated gloves after use in accordance with applicable laws and good laboratory practices. Wash and dry hands.

Body Protection

impervious clothing. The type of protective equipment must be selected according to the concentration and amount of the dangerous substance at the specific workplace.

Respiratory protection

Respiratory protection not required. For nuisance exposures use type OV/AG (US) or type ABEK (EU EN 14387) respirator cartridges. Use respirators and components tested and approved under appropriate government standards such as NIOSH (US) or CEN (EU).

Control of environmental exposure

Do not let product enter drains.

9. PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES**9.1 Information on basic physical and chemical properties**

a) Appearance	Form: suspension Colour: white
b) Odour	no data available
c) Odour Threshold	no data available
d) pH	no data available
e) Melting point/freezing point	no data available
f) Initial boiling point and boiling range	no data available
g) Flash point	no data available
h) Evaporation rate	no data available
i) Flammability (solid, gas)	no data available
j) Upper/lower flammability or explosive limits	no data available
k) Vapour pressure	no data available
l) Vapour density	no data available
m) Relative density	no data available
n) Water solubility	no data available
o) Partition coefficient: n-octanol/water	no data available
p) Auto-ignition temperature	no data available
q) Decomposition temperature	no data available
r) Viscosity	no data available
s) Explosive properties	no data available
t) Oxidizing properties	no data available

9.2 Other safety information

no data available

10. STABILITY AND REACTIVITY**10.1 Reactivity**

no data available

10.2 Chemical stability

Stable under recommended storage conditions.

10.3 Possibility of hazardous reactions

no data available

10.4 Conditions to avoid

no data available

10.5 Incompatible materials

no data available

10.6 Hazardous decomposition products

Hazardous decomposition products formed under fire conditions. - Nature of decomposition products not known.

Other decomposition products - no data available

In the event of fire: see section 5

11. TOXICOLOGICAL INFORMATION**11.1 Information on toxicological effects****Acute toxicity**

no data available

Inhalation: no data available

Dermal: no data available

no data available

Skin corrosion/irritation

no data available

Serious eye damage/eye irritation

no data available

Respiratory or skin sensitisation

no data available

Germ cell mutagenicity

no data available

Carcinogenicity

IARC: No component of this product present at levels greater than or equal to 0.1% is identified as probable, possible or confirmed human carcinogen by IARC.

NTP: No component of this product present at levels greater than or equal to 0.1% is identified as a known or anticipated carcinogen by NTP.

OSHA: No component of this product present at levels greater than or equal to 0.1% is identified as a carcinogen or potential carcinogen by OSHA.

Reproductive toxicity

no data available

no data available

Specific target organ toxicity - single exposure

no data available

Specific target organ toxicity - repeated exposure

no data available

Aspiration hazard

no data available

Additional Information

RTECS: Not available

To the best of our knowledge, the chemical, physical, and toxicological properties have not been thoroughly investigated.

Liver - Irregularities - Based on Human Evidence (Sodium azide)

12. ECOLOGICAL INFORMATION

12.1 Toxicity

no data available

12.2 Persistence and degradability

no data available

12.3 Bioaccumulative potential

no data available

12.4 Mobility in soil

no data available

12.5 Results of PBT and vPvB assessment

PBT/vPvB assessment not available as chemical safety assessment not required/not conducted

12.6 Other adverse effects

no data available

13. DISPOSAL CONSIDERATIONS

13.1 Waste treatment methods

Product

Offer surplus and non-recyclable solutions to a licensed disposal company.

Contaminated packaging

Dispose of as unused product.

14. TRANSPORT INFORMATION

DOT (US)

Not dangerous goods

IMDG

Not dangerous goods

IATA

Not dangerous goods

15. REGULATORY INFORMATION

SARA 302 Components

The following components are subject to reporting levels established by SARA Title III, Section 302:

	CAS-No.	Revision Date
Sodium azide	26628-22-8	2007-07-01

SARA 313 Components

SARA 313: This material does not contain any chemical components with known CAS numbers that exceed the threshold (De Minimis) reporting levels established by SARA Title III, Section 313.

SARA 311/312 Hazards

No SARA Hazards

Reportable Quantity : lowest RQ > 999999 lbs

lowest RQ > 999999 lbs

Massachusetts Right To Know Components

	CAS-No.	Revision Date
Sodium azide	26628-22-8	2007-07-01

Pennsylvania Right To Know Components

	CAS-No.	Revision Date
Water	7732-18-5	
Polystyrene	-	

Sodium azide

26628-22-8

2007-07-01

New Jersey Right To Know Components

Water
Polystyrene

CAS-No.
7732-18-5
-

Revision Date

California Prop. 65 Components

This product does not contain any chemicals known to State of California to cause cancer, birth defects, or any other reproductive harm.

16. OTHER INFORMATION

HMIS Rating

Health hazard: 0
Chronic Health Hazard: *
Flammability: 0
Physical Hazard: 0

NFPA Rating

Health hazard: 0
Fire Hazard: 0
Reactivity Hazard: 0

Disclaimer

The information presented is believed to be correct and is the most accurate information available to us at this time. However, Ladd Research makes no warranty, express or implied, and assumes no liability for this information and the product described herein.

Preparation Date: 04/02/2018